

Lire
le début
de la thèse

Partie III. Diffusion et piégeage de l'hydrogène :
interactions hydrogène – microstructure –
environnement

Table des matières – Partie III

| | |
|---|------------|
| Chapitre III-1. Méthode expérimentale | 147 |
| III.1.1. Méthode de chargement en hydrogène | 147 |
| III.1.2. Méthode de détection locale de l'hydrogène | 148 |
| III.1.2.1. Mode KFM | 149 |
| III.1.2.2. Préparation des échantillons et traitement des données | 150 |
| III.1.3. Caractérisation des interactions hydrogène – éléments microstructuraux | 152 |
| III.1.3.1. Traitements thermiques | 152 |
| III.1.3.2. Interactions hydrogène – dislocations | 152 |
| III.1.3.2.a. Essais de traction lente | 152 |
| III.1.3.2.b. Ecrouissage | 154 |
| III.1.3.2.c. Diffraction des rayons X (DRX) | 155 |
| Chapitre III-2. Elaboration de microstructures pertinentes | 157 |
| III.2.1. Etude des interactions hydrogène – précipités durcissants | 157 |
| III.2.1.1. Influence du traitement thermique sur la microstructure | 157 |
| III.2.1.2. Retour sur les propriétés mécaniques | 159 |
| III.2.1.3. Retour sur le comportement en corrosion | 162 |
| III.2.2. Etude des interactions hydrogène – dislocations | 164 |
| III.2.2.1. Influence du pré-écrouissage sur les propriétés mécaniques – choix du taux d'écrouissage | 164 |
| III.2.2.2. Influence du pré-écrouissage sur la microstructure | 166 |
| III.2.2.3. Influence du pré-écrouissage sur le comportement en corrosion | 167 |
| III.2.3. Etude de la diffusion le long des joints de grains | 169 |
| III.2.4. Conclusion du chapitre | 173 |
| Chapitre III-3. Mécanismes élémentaires | 175 |
| III.3.1. Optimisation des conditions de chargement cathodique et de détection de l'hydrogène | 175 |
| III.3.1.1. Chargement en hydrogène en milieu H ₂ SO ₄ | 175 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| III.3.1.2. | Développement d'une méthode de détection de l'hydrogène : le SKPFM | 177 |
| III.3.1.2.a. | Retour sur l'effet de l'hydrogène | 177 |
| III.3.1.2.b. | La technique du SKPFM : mesures et traitement des données | 178 |
| III.3.1.2.c. | La technique du SKPFM : robustesse de la méthode | 183 |
| III.3.2. | Interactions Hydrogène – précipités fins | 185 |
| III.3.2.1. | Influence de l'état de précipitation sur la diffusion de l'hydrogène | 186 |
| III.3.2.2. | Influence de l'hydrogène sur l'abatement des propriétés mécaniques | 188 |
| III.3.2.3. | Conclusions intermédiaires | 193 |
| III.3.3. | Interactions hydrogène – dislocations | 194 |
| III.3.3.1. | Influence de la vitesse de déformation sur la pénétration de l'hydrogène | 194 |
| III.3.3.1.a. | Comportement sans hydrogène | 194 |
| III.3.3.1.b. | Comportement après exposition au milieu corrosif | 203 |
| III.3.3.2. | Influence de l'écrouissage sur la diffusion de l'hydrogène | 207 |
| III.3.3.2.a. | Influence de l'écrouissage sur la tenue en FPH | 207 |
| III.3.3.2.b. | Discussion : influence des dislocations sur la diffusion de l'hydrogène | 210 |
| III.3.4. | Retour sur la sensibilité à la CSC de l'alliage 7046 | 213 |
| III.3.5. | Conclusion du chapitre | 216 |

Chapitre III-1. Méthode expérimentale

Dans la partie II, le rôle de l'hydrogène dans les processus de corrosion et de corrosion sous contrainte a pu être mis en évidence. Dans cette troisième partie, l'objectif est de comprendre les interactions hydrogène-éléments microstructuraux. Cela nécessite d'une part de pouvoir obtenir une distribution en hydrogène dans l'alliage plus homogène que ne le permet une exposition au milieu corrosif et d'autre part l'utilisation de techniques de détection locales de l'hydrogène. Par ailleurs, de façon à étudier différents paramètres microstructuraux, il a été nécessaire de réaliser des traitements thermomécaniques complémentaires sur l'alliage 7046-T4. L'ensemble des techniques et méthodes expérimentales utilisées sont décrites dans ce chapitre.

III.1.1. Méthode de chargement en hydrogène

Cette étude a nécessité de mettre au point une méthode de chargement en hydrogène qui conduise à une distribution homogène de cet élément sous la surface de l'échantillon ; la méthode doit aussi être répétable et doit permettre de travailler à température ambiante. Pour cela, deux types de chargement ont été testés : le premier par exposition dans une solution de NaOH de pH 11 et le second par polarisation cathodique dans une solution de H₂SO₄ à pH 2.

Le second milieu est celui qui a été finalement retenu, pour les raisons données en Annexe C. Pour optimiser les conditions de chargement, des courbes de polarisation ont été tracées dans le domaine cathodique avec une vitesse de balayage de 250 mV.h⁻¹ afin de choisir le potentiel à appliquer, de sorte que la réaction de dissociation de l'hydrogène soit favorisée à la surface des échantillons. Afin de minimiser la dispersion des résultats, comme c'est le cas pour les essais en milieu NaCl, les échantillons ont été exposés dans le milieu et testés à l'aide d'un montage à trois électrodes comme décrit dans le paragraphe II.1.4.1. On notera cependant que, pour ces essais, la géométrie des électrodes de travail a été modifiée, de sorte qu'elles puissent être exposées face à l'électrode de platine pour ainsi promouvoir une pénétration plus homogène de l'hydrogène dans le métal. Pour cela, après avoir été polis miroir (1 µm), les échantillons ont été directement mis en contact avec les pinces « crocodiles ». Les électrodes ainsi fabriquées ont été masquées avec du vernis et du silicone comme décrit précédemment (*Figure II- 50b*). Le montage est décrit sur la *Figure II- 50a*. La face exposée à la solution acide pour chargement en hydrogène correspond au plan L-TL.

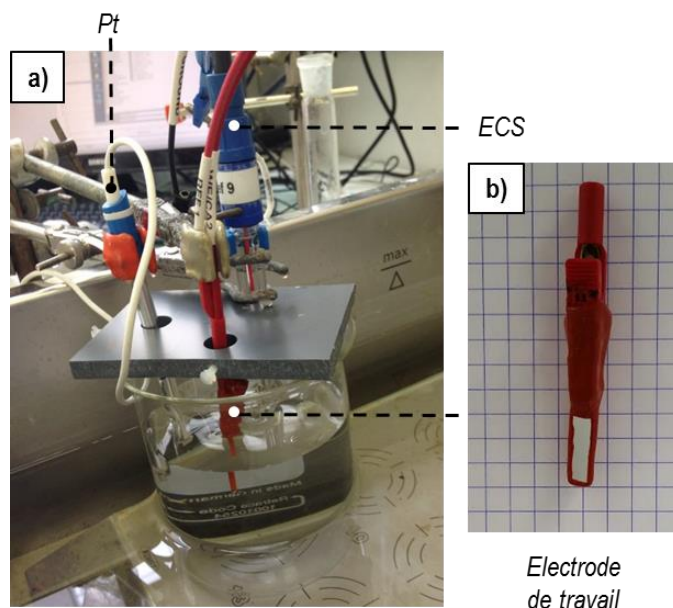


Figure II- 50 : a) Photographie du montage à trois électrodes utilisé pour les chargements cathodiques en milieu H_2SO_4 et b) zoom sur une électrode de travail.

III.1.2. Méthode de détection locale de l'hydrogène

La technique utilisée et développée dans le cadre de cette thèse pour détecter l'hydrogène dans le matériau est la technique de microscopie à force atomique couplée au mode Kelvin (SKPFM). Le principe de la microscopie à force atomique (AFM) repose sur l'approche d'une pointe nanométrique maintenue au bout d'un cantilever qui balaye la surface de l'échantillon à analyser. Il existe alors des interactions dues aux différents types de forces s'exerçant entre la pointe et la surface, ce qui permet de remonter à la topographie essentiellement mais également à des informations d'ordre mécanique, magnétique, chimique ou électrique selon le mode utilisé. La résolution d'une cartographie de la topographie est de quelques dizaines de nanomètre dans le plan de l'échantillon et de quelques angströms perpendiculairement à ce plan.

Plusieurs modes d'utilisation existent :

- **Mode contact** : la pointe est en contact avec l'échantillon pendant toute la mesure, ce qui permet d'avoir une vitesse d'acquisition rapide.
- **Mode non-contact** : la pointe vibre au-dessus de l'échantillon, ce qui permet de moins user la pointe mais donne également une moins bonne résolution en raison des interactions avec la couche hydratée à la surface de l'échantillon. En conséquence, ce mode est la plupart du temps utilisé sous vide.
- **Mode tapping (Figure III- 1b)** : la pointe oscille également mais avec une amplitude permettant de s'affranchir de la couche d'eau. C'est ce mode d'acquisition qui a été utilisé pour cette étude. Il est décrit plus en détails ci-après.

En mode tapping, le cantilever oscille librement avec une amplitude A_0 lorsqu'il est loin de la surface. C'est le piézoélectrique intégré à la pointe qui permet cette oscillation ; l'amplitude et la fréquence des vibrations sont détectées par un photo-détecteur à quatre cadrans (**Figure III-1a**). En premier lieu, le laser est aligné sur la photodiode. Ensuite, la pointe est progressivement approchée de la surface de l'échantillon : des forces d'interaction entre pointe et échantillon apparaissent alors et provoquent une diminution de l'amplitude des oscillations, comme le schématise la **Figure III- 1c**. L'approche s'arrête lorsque l'amplitude atteint une valeur limite, définie pour l'étude entre 98 et 92% de A_0 . L'amplitude de l'oscillation est alors maintenue constante par l'intermédiaire de la boucle de rétroaction décrite sur la **Figure III- 1a** et la pointe peut commencer à balayer l'échantillon.

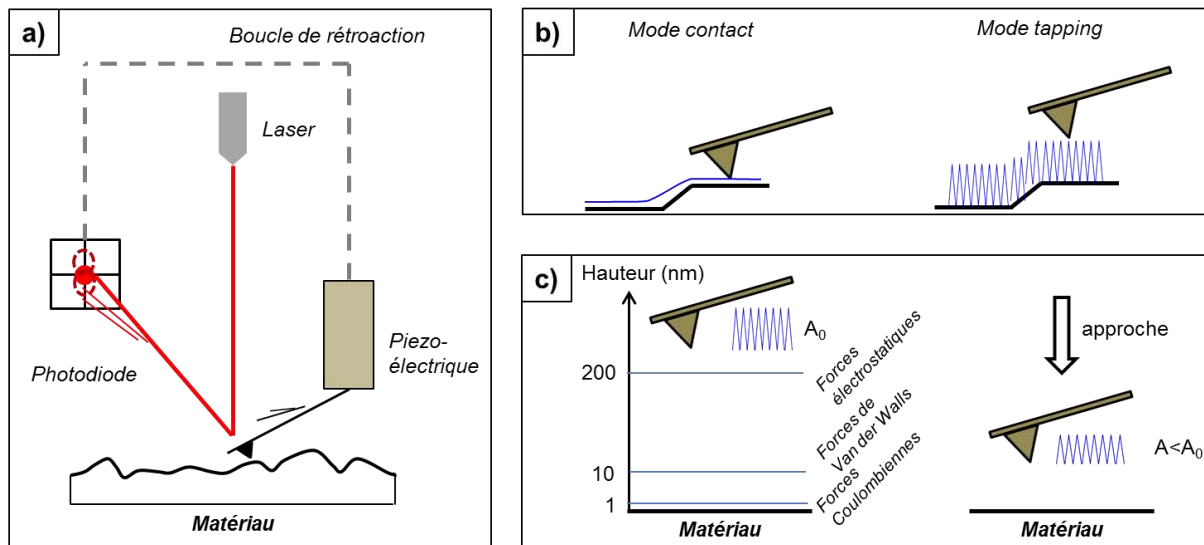


Figure III- 1 : a) Représentation schématique du dispositif de mesure de l'AFM ; b) Comparaison du mode contact et du mode tapping ; c) Evolution des interactions entre la pointe et l'échantillon lors de l'approche.

III.1.2.1. Mode KFM

L'AFM peut être associé au mode Kelvin : on parle alors de KFM (« Kelvin Force Microscopy ») ou SKPFM (« Scanning Kelvin Probe Force Microscopy »). Dans ce cas, la pointe utilisée est conductrice et interagit avec l'échantillon par le biais des forces électrostatiques. Un potentiel U_{dc} est alors appliqué entre la pointe et le matériau. On peut accéder en simultanée à la topographie et au potentiel.

Le principe de la sonde de Kelvin repose sur le fait que, lorsque deux conducteurs sont mis en contact électrique, il existe une différence de potentiel V_{CPD} (CPD= Contact Potential Difference) proportionnelle à la différence de travail de sortie des deux matériaux. Pour mesurer ce potentiel, on fait osciller une sonde au-dessus de la surface ce qui fait varier la capacité entre la sonde et l'échantillon et induit un courant alternatif que l'on mesure :

$$i(t) = V_{cpd} \times \frac{dC}{dt}$$

En appliquant une tension U_{dc} entre l'échantillon et la sonde, l'équation devient,

$$i(t) = (V_{cpd} - U_{dc}) \times \frac{dC}{dt}$$

Il suffit donc de faire varier U_{dc} afin que $i=0$, soit quand $U_{dc}=V_{cpd}$. Le potentiel mesuré est également appelé potentiel Volta et est donné en V ; il fournit une indication sur l'énergie nécessaire à l'arrachement d'un électron depuis le niveau de Fermi d'un métal jusqu'à un point situé à l'infini à l'extérieur du métal.

Cette méthode présente l'inconvénient d'avoir une mauvaise résolution latérale, de l'ordre de la centaine de micromètres en raison de la taille des sondes qui doivent être suffisamment grandes pour qu'un courant puisse être détecté. Pour pallier cette difficulté on travaille en mode SKPFM, soit « Scanning Kelvin Probe Force Microscopy ». Dans ce mode, la tension que l'on applique est de type sinusoïdal et entraîne par conséquent une oscillation de la pointe. Le potentiel U_{dc} est alors ajusté en fonction des oscillations du cantilever, en fait jusqu'à ce qu'elles soient nulles. Le principe est le même que le précédent à ceci près que la mesure repose sur des variations d'amplitude ce qui permet d'être plus précis avec une résolution latérale de l'ordre de 50 nm. En plus de l'excitation électrique, l'excitation mécanique appliquée permet d'obtenir une image topographique de l'échantillon, indispensable pour s'affranchir d'accidents de surface qui pourraient affecter le potentiel Volta.

Larignon *et al.*, et plus récemment Lafouresse *et al.*, ont montré que la technique SKPFM était tout à fait adaptée pour détecter l'hydrogène dans les alliages d'aluminium, l'hydrogène modifiant le travail de sortie des électrons ce qui permet sa localisation à une échelle très locale [99,164].

III.1.2.2. Préparation des échantillons et traitement des données

Dans le cas de notre étude, l'appareil utilisé est un *Agilent* modèle 5500 *PicoPlus AFM-STM* sur lequel des sondes revêtues d'une fine couche de Pt-Ir, adaptées à une résolution en image élevée, ont été montées. Les mesures ont été réalisées par l'intermédiaire du logiciel *PicoView 1.8*.

Les analyses au SKPFM ont été réalisées sur la face TC-TL des échantillons après chargement en hydrogène en milieu acide sulfurique sur la face L-TL. Afin de minimiser les interactions de surface dues à la topographie, la zone analysée a été polie jusqu'au $\frac{1}{4}$ μm avec de la pâte diamantée. Les **Figure III- 2a** et **2b** donne une description précise des échantillons. Des zones rectangulaires de $80 \times 16 \mu\text{m}^2$ ont été analysées successivement depuis la surface chargée en hydrogène jusqu'au cœur des échantillons comme le montre les **Figure III- 2c** et **2d**. Un pas de $50 \mu\text{m}$ dans la direction TC a été choisi entre chaque section afin qu'elles se recoupent, permettant ainsi de déterminer plus précisément la profondeur de surface analysée (**Figure III- 2e**). A chaque

analyse, on obtient une image topographique (**Figure III- 2e**), nécessaire pour prendre en compte les effets de surface sur la variation du potentiel, et une image en potentiel (**Figure III- 2f**).

Au final, on réalise une analyse sur une distance d'environ 300 μm dans la direction TC, potentiellement variable suivant la longueur de la zone que l'on souhaite analyser. Dans la direction TL, une ligne de mesure de potentiel a été réalisée tous les microns, il y a donc 16 lignes de données et on a arbitrairement choisi de n'en considérer que deux, à savoir la ligne 6 et la ligne 12 pour chaque analyse afin de réduire la durée du traitement de données tout en ayant au moins deux profils pour valider le résultat obtenu. Dans la totalité des cas testés, les 16 lignes de mesure ont montré des variations similaires.

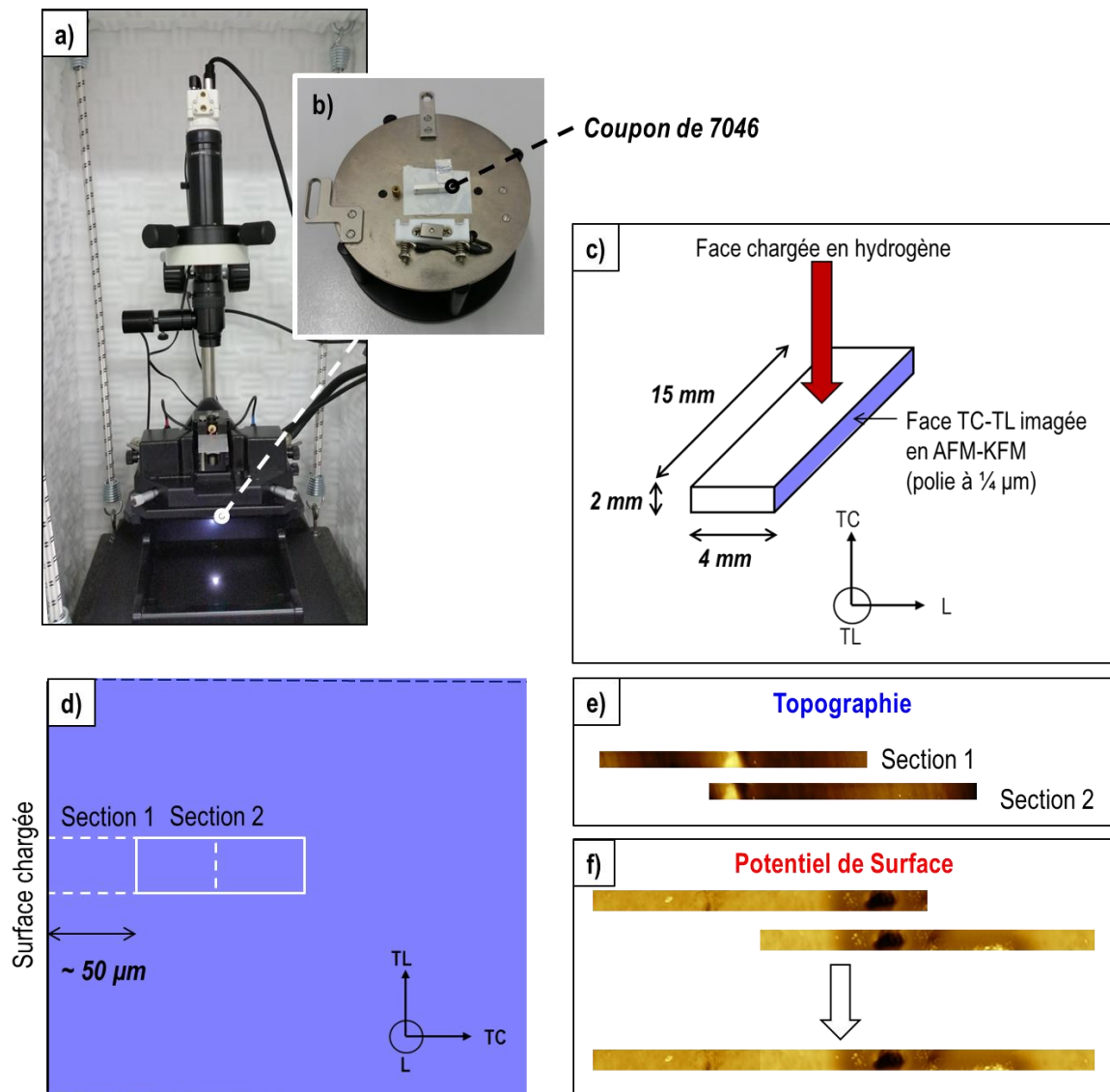


Figure III- 2 : a) Photographie de l'AFM utilisé et b) zoom sur la platine sur laquelle repose l'échantillon. c) Représentation schématique et dimensions des coupons de chargement analysés à l'AFM-KFM ; d) représentation schématique des étapes d'analyse dans le plan TC-TL ; e) images topographiques et f) représentation du potentiel de surface.

III.1.3. Caractérisation des interactions hydrogène – éléments microstructuraux

III.1.3.1. Traitements thermiques

L'un des axes de cette thèse a été de caractériser les interactions H-précipités durcissants. Dans ce but, des traitements thermiques ont été réalisés sur l'alliage 7046-T4 afin de faire varier la nature et la fraction volumique de précipités durcissants ainsi que la taille de grains. La plupart des traitements nécessaires à l'étude des interactions H-précipités durcissants ont été réalisés dans les laboratoires de C-TEC. Néanmoins, des essais complémentaires ont nécessité l'utilisation des fours du CIRIMAT.

Dans cette étude, tous les traitements thermiques de durcissement structural ont été réalisés à 150 °C et les états correspondants ont été caractérisés par des mesures de dureté et des observations au MET, comme décrit dans le chapitre II-2. Les échantillons ainsi préparés ont été utilisés pour réaliser des immersions en milieu corrosif, des chargements en hydrogène par voie cathodique en milieu H₂SO₄ à pH 2 et des mesures au KFM.

III.1.3.2. Interactions hydrogène – dislocations

III.1.3.2.a. Essais de traction lente

Généralement, les essais de traction lente sont réalisés en milieu corrosif afin de pouvoir étudier le couplage mécanique–environnement sans que les effets dus à la mécanique ne masquent complètement les effets de l'environnement. Dans le cadre de cette étude, des sollicitations en traction lente ont été réalisées afin de mettre en évidence l'effet des dislocations sur le transport de l'hydrogène, et inversement. Pour cela, plusieurs ordres de grandeurs de vitesses de déformation ont été appliqués, 10⁻⁴, 10⁻⁵ et 10⁻⁶ s⁻¹, limite des machines de traction utilisées.

Les essais ont été réalisés en milieu NaCl 0,6 M, à l'air et sous vide. Dans tous les cas, ils ont été réalisés en deux étapes : une étape de traction à une vitesse de 10⁻³ s⁻¹ jusqu'à 80%Rp_{0,2} puis une étape de traction lente jusqu'à la rupture de l'échantillon (**Figure III- 3**). Des éprouvettes de traction similaires à celles présentées dans la partie II ont été utilisées. L'évolution de la déformation des éprouvettes testées à l'air a été mesurée à l'aide d'un extensomètre comme décrit dans le paragraphe II.1.3.1. Dans le cas où les éprouvettes ont été exposées au milieu corrosif, elles ont été masquées comme expliqué dans le paragraphe II.1.4.3.a et les mesures de déformation ont été réalisées à l'aide du système LVDT également décrit dans ce paragraphe.

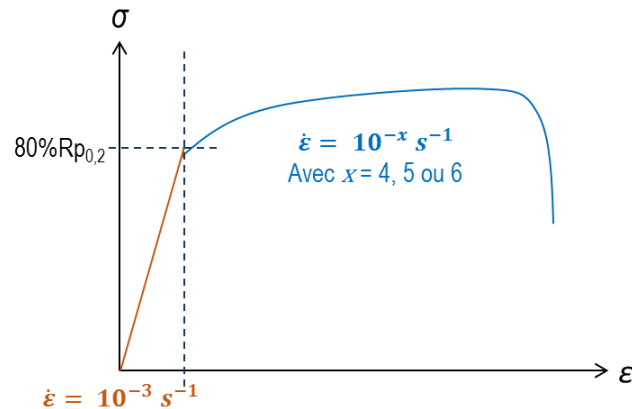


Figure III- 3 : Représentation schématique des vitesses de déformation appliquées au cours des essais de traction lente.

Les essais sous vide ont été réalisés en utilisant une machine de traction *MTS* équipée d'une cellule de charge de 5 kN et d'une enceinte environnementale qui permet de travailler sous atmosphère contrôlée, sous vide secondaire ou sous flux de gaz et en température (**Figure III- 4c** et **4d**). Dans le cadre de cette étude, seule la possibilité de travailler sous vide a été exploitée. Les têtes des éprouvettes ont été percées à l'aide d'un foret de 4 mm de diamètre et de telle sorte que les sections de matière restantes de part et d'autre du trou soient plus larges que le fût. La **Figure III- 4a** représente schématiquement les éprouvettes utilisées pour ces essais. Pendant l'essai, les échantillons ont été maintenus à l'aide de goupilles qui traversent les têtes et transmettent la charge appliquée. Une première pompe permet d'atteindre un vide primaire proche de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar puis une pompe turbomoléculaire permet d'atteindre une pression de l'ordre de $1 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Les conditions environnementales empêchant l'utilisation d'un système de mesure de l'allongement par contact, un extensomètre laser *Mitutoyo* a été utilisé. Afin de permettre le passage du laser, des parois en quartz ont été installées de part et d'autre du four et la déformation a été mesurée entre les têtes de l'échantillon. Le principe, décrit sur la **Figure III- 5**, est le suivant : un faisceau laser est émis d'un côté de l'éprouvette sans traverser sa partie utile. Le système de goupilles qui équipe les têtes de l'éprouvette permet d'intercepter le faisceau. La largeur L du faisceau mesurée par le récepteur correspond alors à l'allongement de la longueur utile de l'éprouvette.

Comme pour les essais de traction réalisés dans la partie II, le logiciel *Testworks* a été utilisé pour acquérir les données.

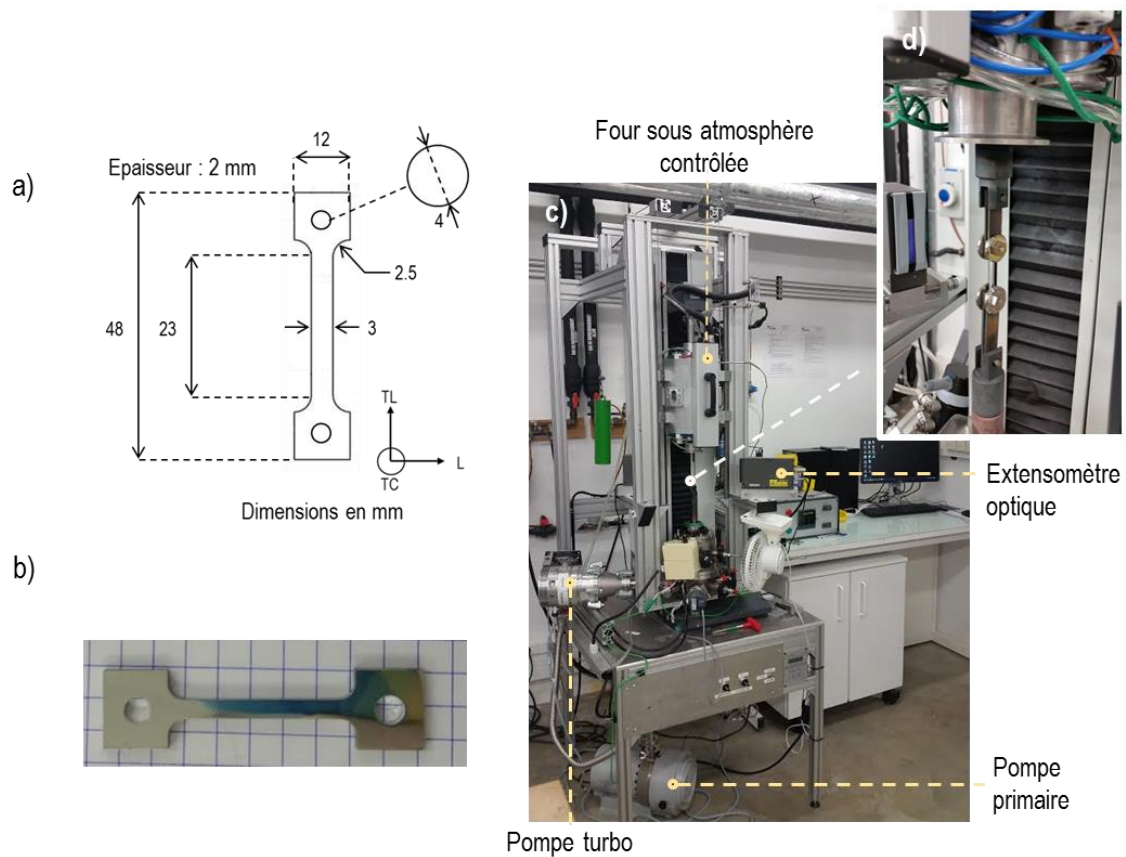


Figure III- 4 : a) Schéma des éprouvettes utilisées pour les **essais de traction sous vide**. Photographies d'une éprouvette (b) et du montage utilisé pour réaliser les essais de traction sous vide (c).

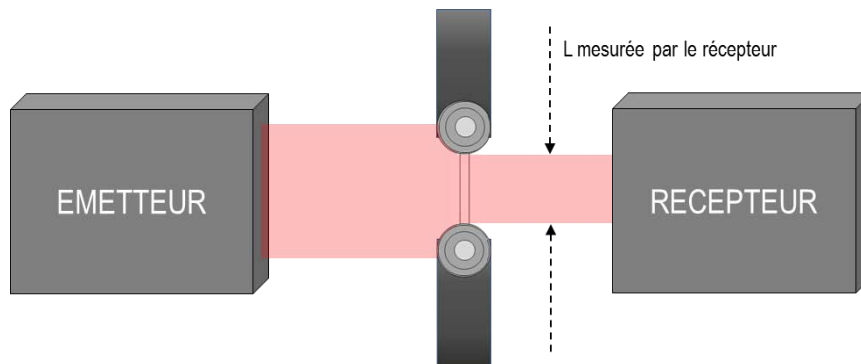


Figure III- 5 : **Représentation schématique du principe de l'extensométrie laser.**

III.1.3.2.b. Ecrouissage

Toujours dans l'optique d'étudier les interactions H-dislocations, des échantillons ont été pré-écrouis par traction afin d'augmenter la densité de dislocations dans la microstructure de l'alliage 7046. Seul l'alliage à l'état T4 a été traité de cette façon. Pour cela, des éprouvettes de traction identiques à celles utilisées précédemment ont été sollicitées en traction jusqu'au pourcentage de déformation voulu sur la machine de traction MTS décrite dans la partie II.1.3.1. La déformation a été pilotée à partir des mesures réalisées à l'aide de l'extensomètre. Pour confirmer l'augmentation de la densité de dislocations, des mesures en diffraction des rayons X ont été réalisées ; elles sont décrites dans le paragraphe suivant.

Les échantillons ainsi préparés ont été utilisés pour réaliser des immersions en milieu corrosif, des chargements en hydrogène par voie cathodique en milieu H_2SO_4 à pH 2 et des mesures au KFM.

III.1.3.2.c. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été employée dans ces travaux pour déterminer les paramètres microstructuraux nécessaires à l'estimation des densités de dislocations dans l'alliage. Par cette méthode, décrite par la suite, il est ainsi possible de comparer des densités de dislocations en supposant que celles-ci constituent un réseau homogène dans l'ensemble de la zone de mesure. Pour cela, un diffractomètre de modèle *Bruker D8 Discover* a été utilisé ; les analyses ont été réalisées avec une anode en cuivre, une tension de 40 kV et un courant de 30 mA. Une calibration fine avec un calibrant NIST de type LaB_6 a été effectuée préalablement afin de déconvoluer le signal lié à l'appareillage (source, fente...). Les essais ont été réalisés par Rémi Garcia et analysés par Benoit Malard.

Les diffractogrammes ont été obtenus sur des coupons de $15 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ d'alliage 7046-T4 préalablement polis miroir puis écrouis par traction. Les mesures ont été réalisées à température ambiante avec un montage θ - θ , de $2\theta=20^\circ$ à 120° , et un pas de $0,05^\circ$ avec un temps d'acquisition de 8 s par point, permettant ainsi d'observer les principaux pics relatifs aux phases en présence avec suffisamment de précision.

Les mesures expérimentales ainsi obtenues ont ensuite été analysées par la méthode de Rietveld [165]. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme théorique, obtenu à partir des données connues sur les phases en présence, et d'ajuster les paramètres de ce modèle par la méthode des moindres carrés pour qu'il soit le plus semblable possible au diffractogramme obtenu expérimentalement. La forme de chaque pic est simulée par une fonction mathématique de type pseudo-Voigt. Cette méthode a été réalisée avec le logiciel Topas [166].

Les densités de dislocations peuvent également être évaluées par observations au MET ; toutefois, dans le cadre de cette étude, la diffraction des rayons X a été préférée pour plusieurs raisons. En premier lieu, cette méthode permet de réaliser des mesures plus rapides et moins contraignantes du point de vue de la préparation des échantillons ; ensuite, pendant la préparation des lames MET, les densités de dislocation en surface peuvent être réduites [167]. D'autre part, les mesures réalisées par DRX permettent d'analyser un volume plus représentatif de la microstructure qu'au MET. Les densités de dislocations peuvent être déterminées par l'équation suivante, issue des travaux de Williamson et Smallman [168,169] :

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\epsilon}{Db}$$

qui nécessite donc de connaître les tailles de cristallites D et les microdéformations ϵ , deux paramètres déterminés à partir de la déconvolution des pseudo-Voigt en, respectivement, une fonction lorentzienne et une gaussienne. Le vecteur de Burgers b a quant à lui été calculé à partir du paramètre de maille ($b = \frac{a}{\sqrt{2}}$ pour une structure cfc). La relation entre ces paramètres et les densités de dislocations se justifie par le fait que, lors de l'écrouissage, les dislocations s'organisent en cellules de plus en plus nombreuses et de plus en plus petites : la taille des cristallites diminue et les microdéformations entre ces dernières augmentent du fait de l'augmentation du nombre de dislocations [170].

Chapitre III-2. Elaboration de microstructures pertinentes

Dans cette troisième et dernière partie de l'étude, l'objectif est de générer de nouvelles données pour pouvoir discuter les mécanismes de CSC proposés à l'issue de la partie précédente. Pour cela, il s'agit dans un premier temps de produire des microstructures grâce auxquelles il sera possible de découpler le rôle des différents paramètres microstructuraux vis-à-vis de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène. Ces microstructures ont été pensées pour permettre l'étude de trois types d'interactions : les interactions hydrogène – précipités durcissants, hydrogène – dislocations et la diffusion via les joints de grains. Pour chacun des cas, la microstructure, les propriétés mécaniques et le comportement en corrosion ont été réévalués lorsque cela a été jugé nécessaire.

III.2.1. Etude des interactions hydrogène – précipités durcissants

Les différences de comportement en CSC entre l'alliage à l'état T4 et à l'état T7-20 ont été attribuées au piégeage de l'hydrogène au niveau des précipités durcissants η -MgZn₂ qui se sont formés pendant le revenu. De façon à préciser les interactions hydrogène - précipités durcissants, ce sont donc deux états thermomécaniques complémentaires qui ont été en premier lieu préparés à partir de l'état T4.

III.2.1.1. Influence du traitement thermique sur la microstructure

L'état de l'art de la première partie a permis de montrer l'influence de la durée du traitement de revenu sur la nature, la taille, la fraction volumique et la cohérence des précipités durcissants. Par ailleurs, on a également pu discuter de l'influence de la distorsion du réseau cristallin associée aux précipités sur le piégeage de l'hydrogène [110,142]. Il a donc été décidé de réaliser des revenus intermédiaires de 5 et 48 heures à 150 °C, états qui seront ensuite appelés T7-5 et T7-48 respectivement. Après ces traitements, les alliages ont été trempés à l'eau et ont mûri à l'air pendant 15 jours. La **Figure III- 6** offre une représentation schématique des traitements thermiques appliqués. L'objectif est de générer des microstructures associées à des états de précipitation durcissante qui permettront de découpler les paramètres liés à la nature, la cohérence, la taille et la fraction volumique des particules fines vis-à-vis de la tenue à la FPH de l'alliage. C'est pourquoi seule la précipitation fine a été analysée, étant entendu que les traitements thermiques réalisés n'ont pas d'effet sur les autres paramètres microstructuraux.

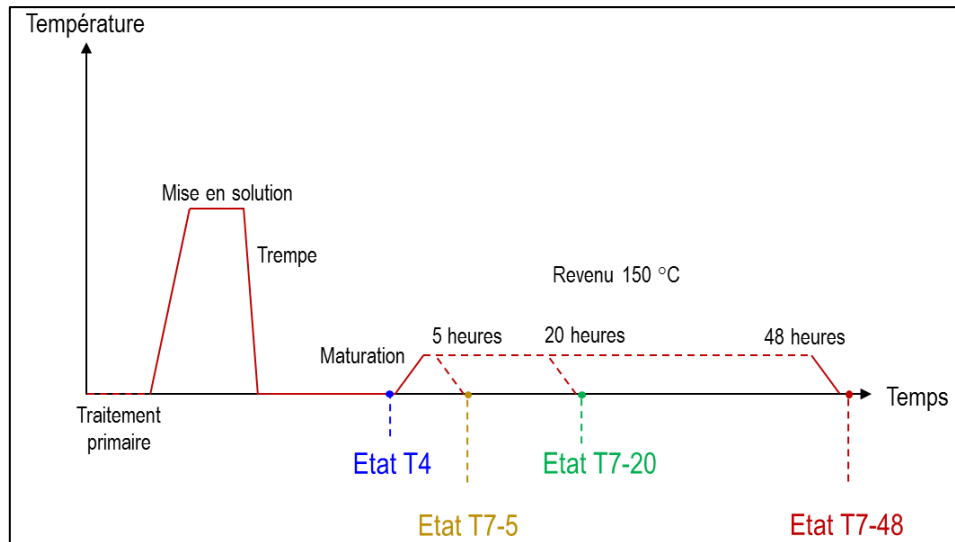


Figure III- 6 : Représentation schématique des traitements thermiques appliqués dans cette étude. Les noms des états T7 font référence à la durée du traitement à 150 °C. Chacun d'entre eux a été suivi d'une maturation de deux semaines.

Ainsi, la **Figure III- 7** propose un ensemble de micrographies obtenues au MET sur l'alliage 7046 aux états T7-5 et T7-48. A l'état T7-5, on constate la formation de particules de très petite taille, que l'on ne parvient pas à distinguer sur la **Figure III- 7a**. Afin de les analyser, des observations à plus fort grandissement ont été réalisées sur les **Figure III- 7c** et **7e**. On y distingue alors des particules qui présentent les caractéristiques des précipités η' décrits dans la littérature et qui devraient donc être cohérentes ou semi-cohérentes avec la matrice[11,15]. Néanmoins, la nature de ces particules n'a pas pu être clairement identifiée en raison de leur petite taille (5,5 nm de diamètre en moyenne). La **Figure III- 7c**, centrée sur un joint de grain, met également en évidence la présence d'une PFZ dont la largeur a été estimée à 25 nm en moyenne, donc plus faible que celle mesurée à l'état T7-20, qui était d'environ 55 nm. Comme dans le cas de l'alliage T7-20 discuté dans le chapitre II-2, la formation de cette zone résulte de la croissance des précipités intergranulaires qui passent d'une taille de 15 ± 10 nm à l'état T4, à 75 ± 15 nm à l'état T7-5 et qui sont également plus nombreux dans ce dernier état.

A l'état T7-48, la microstructure de l'alliage 7046 est très similaire à celle de l'état T7-20. On constate la présence de particules fines intragranulaires plus grosses qu'à l'état T7-5 et d'une PFZ dont l'épaisseur est semblable à celle mesurée pour l'état T7-20, soit environ 55 nm. On note aussi que, dans le cas de l'état T7-48, les précipités intergranulaires ont une taille moyenne de 85 ± 25 nm à comparer à 80 ± 20 nm dans l'état T7-20, ce qui est cohérent avec les tailles de PFZ similaires. Pour l'état T7-48 toujours, les particules intragranulaires formées ont été identifiées comme étant η -MgZn₂ et présentent un diamètre moyen de 12,5 nm, plus élevé que pour l'état T7-20 dans lequel le diamètre moyen des particules durcissantes est de 9,1 nm. Concernant l'évolution des fractions volumiques de ces précipités, il n'a pas été jugé pertinent de les mesurer à partir des images MET réalisées dans cette étude.

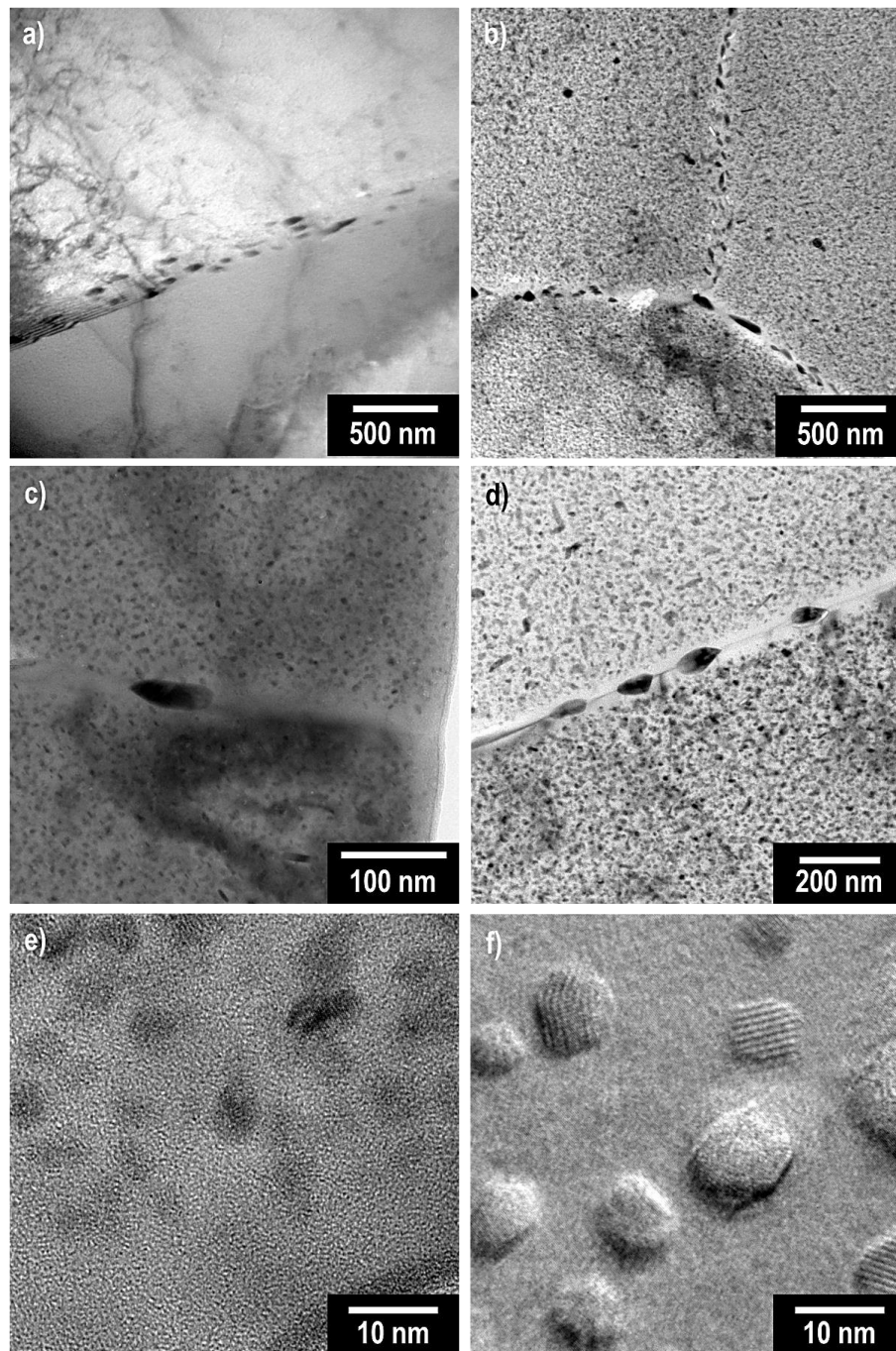


Figure III- 7 : Micrographies MET de l'alliage 7046 à l'état T7-5 (a, c et e) et à l'état T7-48 (b, d et f).

III.2.1.2. Retour sur les propriétés mécaniques

L'analyse des propriétés mécaniques en lien avec les évolutions microstructurales qui a été réalisée dans le paragraphe II.2.3.2 a ensuite été complétée par l'étude de deux nouveaux traitements thermiques. La **Figure III- 8a** permet de situer les états T7-5 et T7-48 sur la courbe montrant l'évolution de la dureté de l'alliage en fonction de la durée du revenu à 150 °C. En toute logique avec les observations réalisées au MET, l'état T7-5 présente une dureté plus élevée que les autres états, ce qui est cohérent avec la formation de particules η' , principale phase durcissante de l'alliage. Cela permet donc de confirmer la nature des précipités formés. De même, la chute de

dureté observée pour les états revenus plus longtemps s'explique par une augmentation de la proportion de précipités η -MgZn₂ par rapport aux précipités η' et par une modification des interactions entre les dislocations et les précipités, comme discuté dans le paragraphe II.2.3.2. De même, la dureté de l'alliage 7046-T7-48 plus faible que celle du T7-20 suggère une diminution de la proportion de précipités η' par rapport aux précipités η et également la coalescence de ces derniers qui deviennent ainsi moins nombreux.

Ces résultats se retrouvent également sur les courbes de traction présentées sur la **Figure III- 8b**. Tout d'abord, en comparant seulement les états revenus, on constate une diminution logique de la limite d'élasticité de l'état T7-5 à l'état T7-48, en parfaite adéquation avec la diminution de la dureté. Dans le cas de l'état T4, la faible limite d'élasticité s'explique par l'absence d'obstacle à la mise en mouvement des dislocations. Ensuite, on constate également une évolution des taux d'écrouissage. Pour les états revenus et sur-revenus, le taux d'écrouissage est moins important que pour l'alliage à l'état T4. Comme cela a été discuté dans le paragraphe II.2.3, ces différences s'expliquent par les différences d'interaction entre les dislocations et les autres éléments microstructuraux. Dès lors que des précipités η' ou η se forment, le durcissement par les interactions dislocations-dislocations est écranté en faveur des interactions dislocations – précipités.

Enfin, concernant les allongements à rupture, les valeurs sont très proches pour les trois états revenus et plus faibles que pour l'état T4. Cela s'explique par le faible écrouissage observé pour les trois états revenus alors que l'état T4 s'écrouit davantage au cours de l'essai de traction.

Le **Tableau III- 1** résume les propriétés mécaniques de l'alliage 7046 en fonction de l'état thermomécanique considéré.

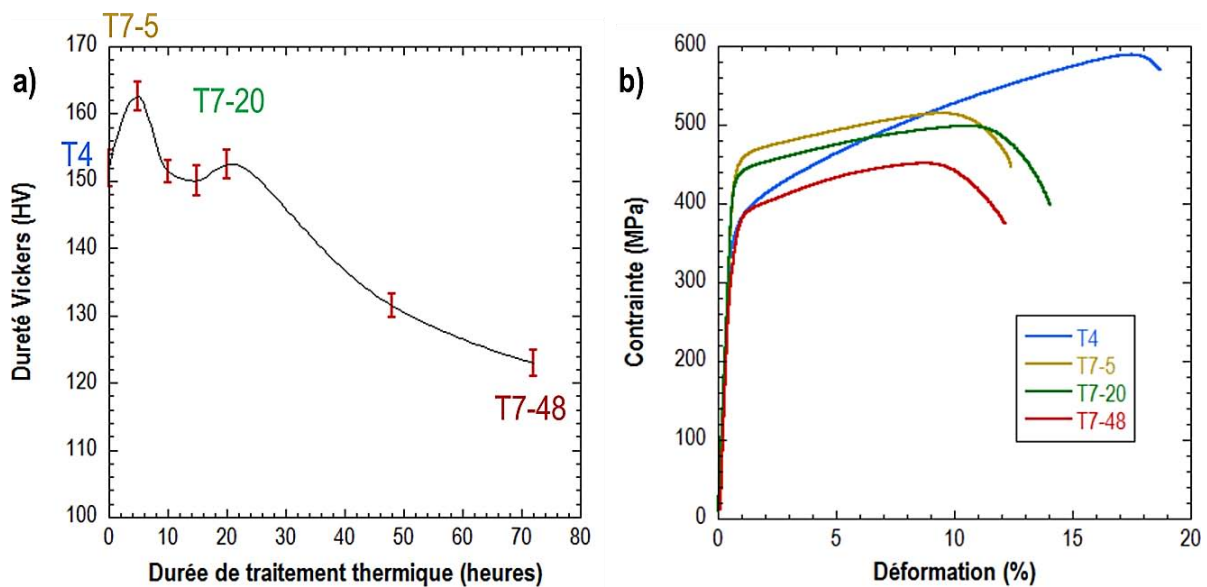


Figure III- 8 : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 en fonction de la durée de revenu à 150 °C : a) dureté Vickers et b) courbes de traction.

| Etat | E (GPa) | R _{p0,2} (MPa) | R _m | A% (%) |
|-------|---------|-------------------------|----------------|----------|
| T4 | 71 ± 4 | 364 ± 7 | 588 ± 10 | 18 ± 1 |
| T7-5 | 72 ± 3 | 476 ± 5 | 514 ± 7 | 12,5 ± 1 |
| T7-20 | 69 ± 4 | 434 ± 1 | 497 ± 2 | 13,5 ± 1 |
| T7-48 | 69 ± 6 | 362 ± 4 | 456 ± 4 | 12 ± 1 |

Tableau III- 1 : Propriétés mécaniques de l'alliage 7046 en fonction de son état thermomécanique.

L'analyse des faciès de rupture sur la **Figure III- 9a** met en évidence un comportement intermédiaire pour l'alliage 7046-T7-5 par rapport aux états T4 et T7-20. On constate la présence de cupules dont la taille est caractéristique des précipités intermétalliques grossiers mais également des zones de rupture intergranulaire-ductile qui supposent également une sensibilisation des joints de grains. Cela suggère que les joints de grains sont moins sensibilisés à l'état T7-5 qu'à l'état T4, ce qui peut s'expliquer par la coalescence des précipités η' avec lesquels les dislocations interagissent, ce qui limite les interactions inter-dislocations. Il semble que cela contribue donc à réduire les différences de contrainte d'écoulement entre le cœur des grains et les joints de grains. Une partie de la rupture est cependant toujours intergranulaire-ductile, contrairement à l'état T7-20, car l'état T7-5 correspondant à un revenu au pic de dureté. Dans ce cas, la différence de limite d'écoulement doit certainement rester suffisamment élevée pour favoriser une rupture localisée au niveau des joints de grains dont la désorientation est favorable.

La **Figure III- 9c** montre aussi du cisaillement sur les bords des éprouvettes.

Les **Figure III- 9b** et **9d** montrent qu'à l'état T7-48, l'alliage 7046 présente un comportement similaire à celui de l'état T7-20, ce qui était attendu au vu des ressemblances microstructurales entre les deux états thermomécaniques. La rupture est donc majoritairement transgranulaire ductile, caractérisée par des cupules principalement dues à la déformation autour des précipités grossiers.

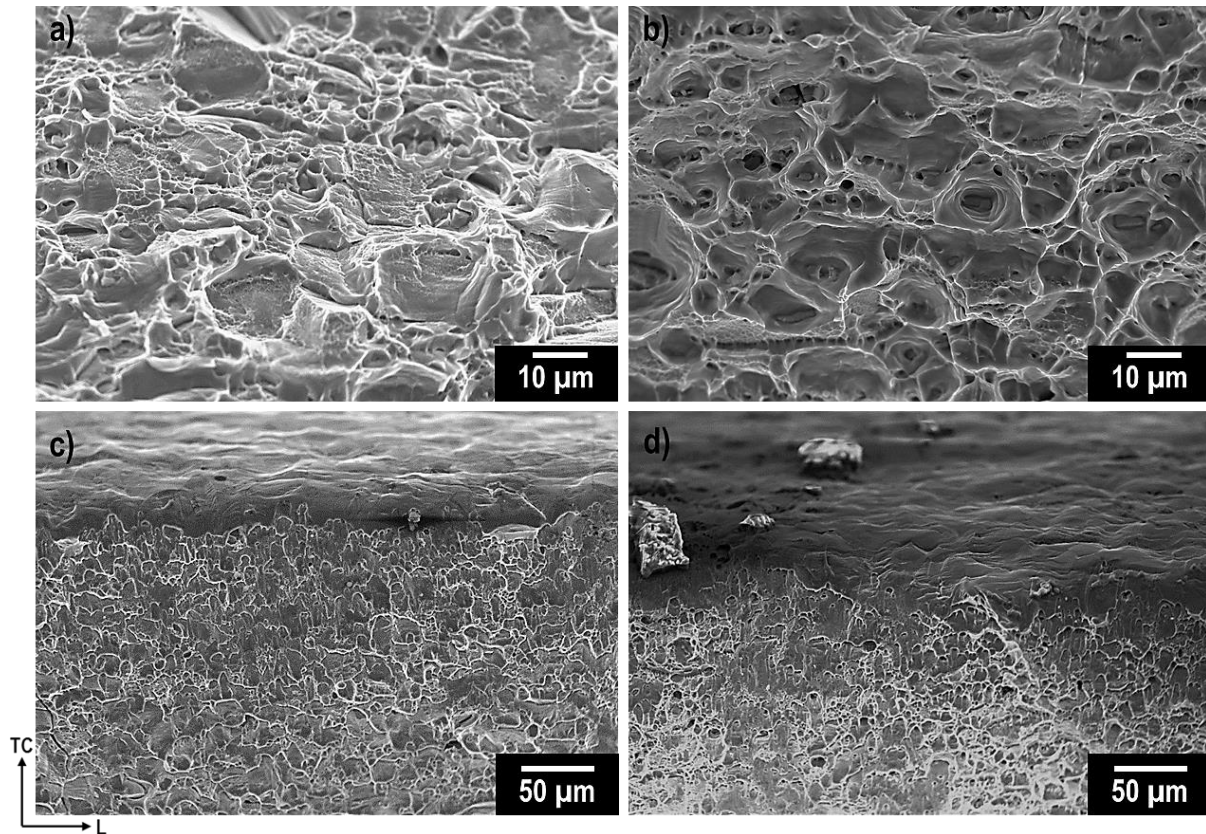


Figure III- 9 : Faciès de rupture de l'alliage 7046 à l'état T7-5 au cœur (a) et en bord (c) et à l'état T7-48 au cœur (b) et en peau (d).

III.2.1.3. Retour sur le comportement en corrosion

Pour compléter cette étude, l'évolution du comportement en corrosion de l'alliage 7046 en fonction de la durée du revenu à 150 °C a également été évaluée en milieu NaCl 0,6 M. En premier lieu, la **Figure III- 10** montre une augmentation du potentiel de corrosion avec la durée de revenu. Les différences mesurées sont faibles, mais les essais ont été répétés suffisamment de fois et l'écart-type sur les mesures est suffisamment faible pour que ces différences soient considérées comme significatives. Cette augmentation, comme cela a été discuté dans le cas du T7-20 par rapport à l'état T4, s'explique par la précipitation de Zn et Mg en solution solide sous forme de précipités η' et η . On rappelle notamment que Birbilis [57] a montré que la présence de Mg en solution solide dans Al abaisse le potentiel de corrosion de l'alliage.

Il est donc logique sur la **Figure III- 10b** de constater également ce décalage en potentiel. Hormis cette différence, l'alliage présente un comportement similaire pour les 3 états revenus avec d'abord un pic de courant attribué à la réactivité de l'ASL puis, un second potentiel de rupture qui correspond au développement des piqûres de corrosion. Toutefois, la comparaison des courbes de polarisation anodique pour les 4 états permet de compléter les conclusions qui avaient été émises dans le chapitre II-3. En effet, si l'on s'intéresse à l'écart de potentiel entre les deux potentiels de rupture (potentiel de corrosion et potentiel de germination des piqûres), on constate qu'il évolue avec la durée de revenu. On mesure un écart de potentiel de 20 ± 5 mV pour l'état T4,

55 ± 5 mV pour l'état T7-5, 70 ± 5 mV pour l'état T7-20 et 40 ± 5 mV pour l'état T7-48. Bien que ces différences soient faibles, la répétabilité des essais suggère qu'il faut les prendre en considération. L'augmentation de cet écart de potentiel entre les états revenus pendant 5 et 20 heures s'explique logiquement par la diminution de la proportion de Zn et Mg en solution solide quand la durée de revenu augmente. Le potentiel de la matrice étant globalement plus noble à l'état T7-20, l'écart de potentiel avec les précipités grossiers est plus faible, ce qui diminue la sensibilité de l'alliage à la corrosion par piqûres et repousse le potentiel de germination des piqûres vers des valeurs plus élevées par rapport à l'état T7-5. La précipitation de Mg et Zn explique également les fluctuations de courant pour les états T7-5 et T7-20 : sur toute une plage de potentiels, les piqûres sont métastables jusqu'à ce qu'un potentiel suffisant soit atteint pour permettre leur propagation. Concernant l'état T7-48, la forte précipitation de Mg et Zn conduit à un anoblissement important du potentiel de corrosion si bien qu'une fois le pic de courant lié à la réactivité de l'ASL passé, le domaine de potentiel atteint correspond quasiment au domaine de stabilité de la corrosion par piqûres : un court palier correspondant à des piqûres métastables est cependant observé.

On note par ailleurs que les courbes de polarisation dans le domaine cathodique ne sont pas présentées sur ce graphique afin d'alléger la lecture des données. En fait, il n'a pas été jugé nécessaire de les présenter compte-tenu de la similitude des courbes pour les 4 états.

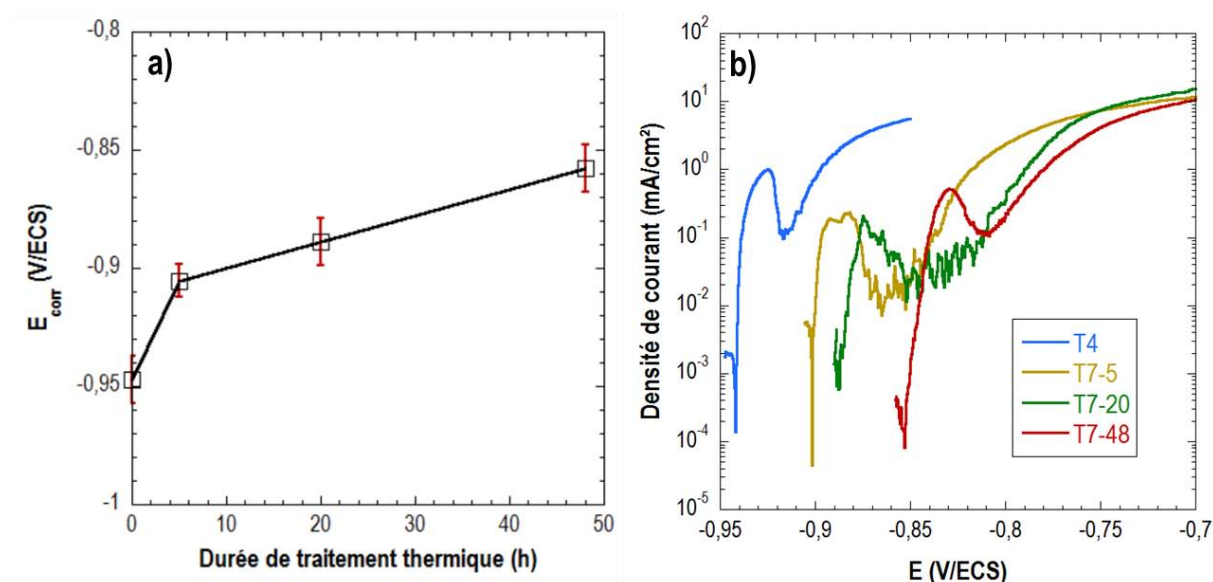


Figure III- 10 : Evolution du comportement électrochimique de l'alliage 7046 en fonction de la durée de revenu à 150 °C : a) évolution d' E_{corr} et b) comparaison des courbes de polarisation.

Pour l'étude qui suit, il n'a pas été jugé nécessaire non plus de détailler davantage le comportement électrochimique des différents états métallurgiques. Néanmoins, l'endommagement en surface a été analysé après 24 heures d'exposition au milieu corrosif au potentiel de corrosion. La **Figure III- 11** montre que pour cette durée d'immersion, l'alliage aux

états T7-5 et T7-48 présente une sensibilité à la corrosion liée à la dissolution de la matrice autour des précipités intermétalliques grossiers. On note donc, pour ces deux nouvelles microstructures, un comportement semblable à celui de l'alliage à l'état T7-20, sans modification de la morphologie des défauts, et surtout, pas de sensibilité à la corrosion intergranulaire.

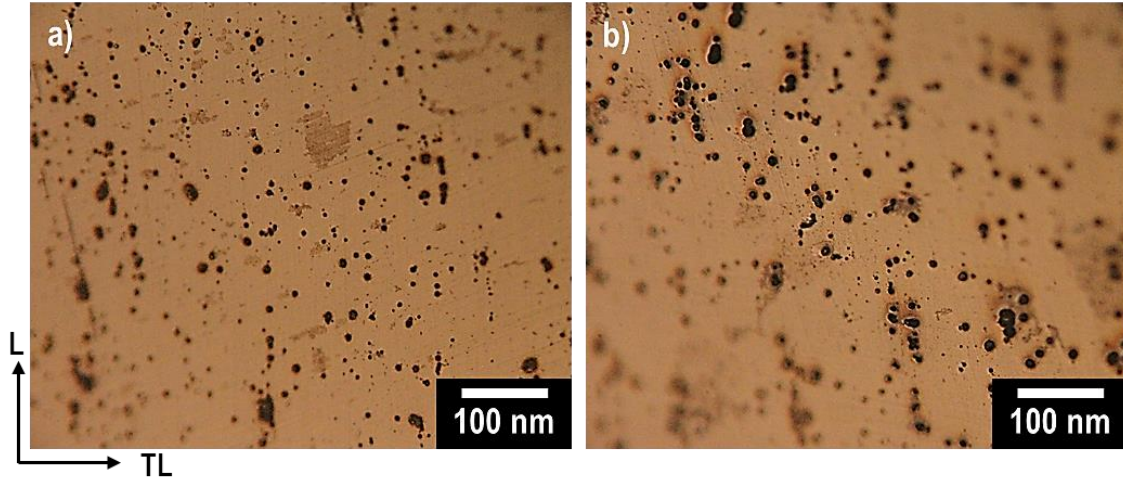


Figure III- 11 : Surface de l'alliage 7046-T7-5 (a) et T7-48 (b) après 24 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M.

III.2.2. Etude des interactions hydrogène – dislocations

En second lieu, l'analyse du comportement en CSC de l'alliage 7046 a conduit à soulever le rôle des interactions hydrogène – dislocations. Pour les mettre en évidence, des essais de traction lente ont été réalisés et, en complément, des essais sur des échantillons pré-écrouis ont également été réalisés afin de mettre en évidence le rôle que les dislocations pourraient jouer comme piège et/ou court-circuit de diffusion pour l'hydrogène des dislocations.

III.2.2.1. Influence du pré-écrouissage sur les propriétés mécaniques – choix du taux d'écrouissage

Pour ces essais, seul l'alliage 7046-T4 a été étudié afin de limiter le nombre de sites de piégeage de l'hydrogène. L'écrouissage a été réalisé par traction à 10^{-3} s^{-1} jusqu'à un pourcentage de déformation piloté par le suivi de la déformation à l'extensomètre. Une partie de ces échantillons étant destinée à des expositions en milieu corrosif, une première étude consistant à analyser la surface des échantillons après différents taux de pré-déformation a été menée. Dans leurs travaux, Kamoutsi *et al.* [132] ont étudié par thermodésorption le piégeage de l'hydrogène dans un alliage 2024 pré-écroui jusqu'à 15 % de déformation. Dans l'étude actuelle, des pré-écrouissages jusqu'à 14 % de déformation ont donc été testés sur l'alliage 7046-T4. Il est important de noter que pour tous les essais qui ont suivi, la déformation élastique n'a pas été maintenue. Il faut donc garder à l'esprit que les taux de déformation indiqués le sont sans prise en compte du retour élastique.

Les **Figure III- 12a, 12b, 12c et 12d** mettent en évidence une augmentation de la rugosité de la surface quand le taux de pré-déformation augmente avec, sur les éprouvettes à 10 et 14 % de pré-déformation, l'apparition des grains sur la surface. La **Figure III- 12** montre aussi qu'à partir de 10 % de déformation, des fissures apparaissent en surface. Ces fissures observées sur les **Figure III- 12e et 12f** pour respectivement 10 et 14 % de pré-déformation peuvent induire par la suite une modification du comportement en corrosion de l'alliage. On a notamment vu dans la partie précédente que l'alliage 7046 présente une forte sensibilité à la corrosion caverneuse. Ce type de défauts initialement présents sur la surface à exposer au milieu corrosif pourrait donc induire un confinement local et la propagation exacerbée de corrosion intergranulaire. Pour s'affranchir d'un tel phénomène, des pré-écrouissages de 3, 5 et 7 % de déformation uniquement ont été réalisés dans la suite de l'étude : ils ont été appelés respectivement états T4-3, T4-5 et T4-7.

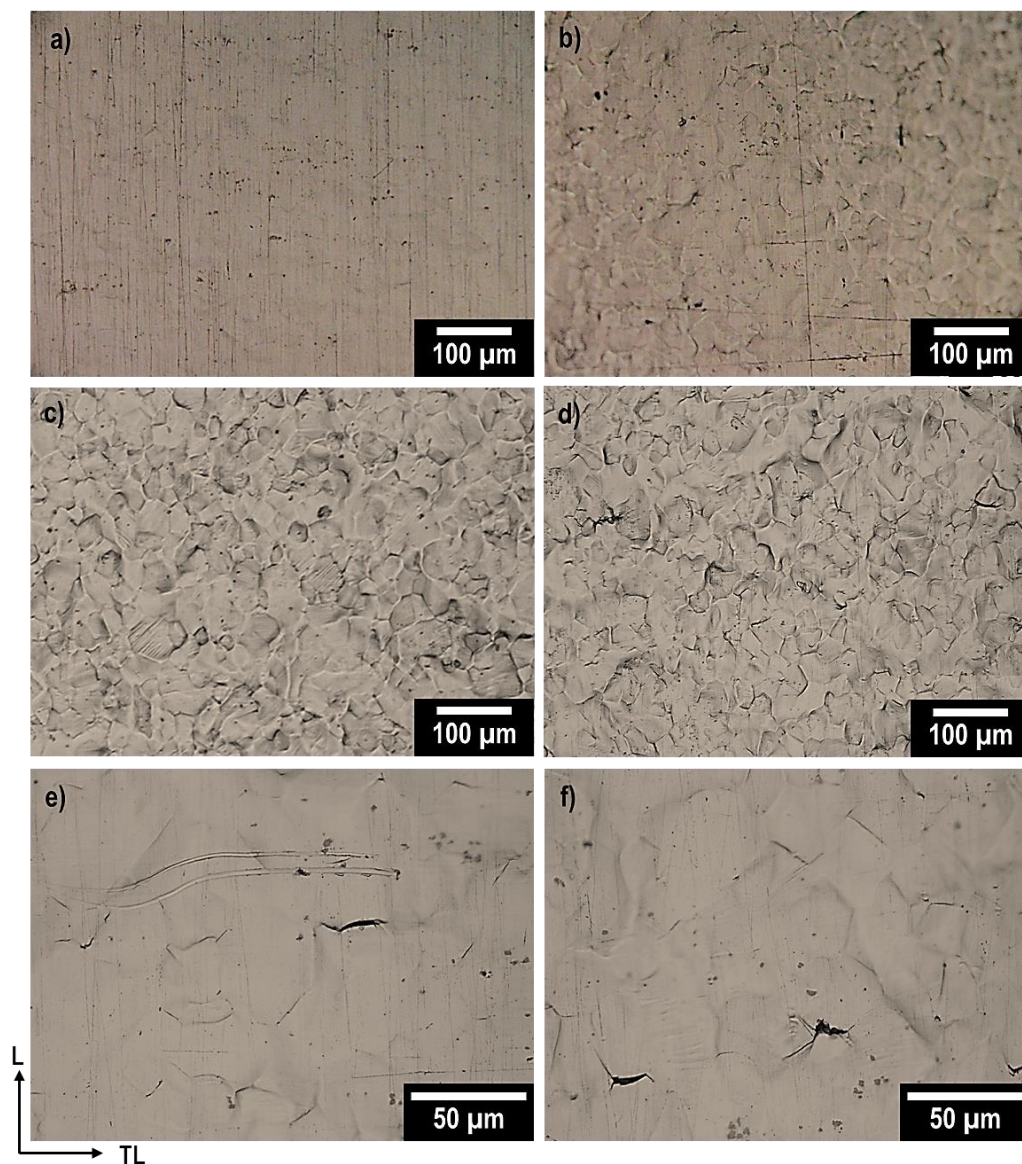


Figure III- 12 : Evolution de la surface de l'alliage 7046-T4 soumis à différents taux de pré-écrouissage : 3 % (a), 7 % (b), 10 % (c et e) et 14 % (d et f).

Le tracé des courbes de traction pour des échantillons préalablement pré-écrouis avec des taux de pré-déformation de 3, 5 et 7 % montre que la limite d'élasticité des échantillons ainsi préparés est de 430 ± 3 MPa, 455 ± 2 MPa et 492 ± 5 MPa, respectivement. Par ailleurs, on notera également que l'allongement à rupture est modifié, diminuant lorsque le taux de pré-déformation augmente. Lorsque l'abattement des propriétés mécaniques de l'alliage a été évalué après exposition en milieu corrosif, cette évolution a bien évidemment été prise en compte.

III.2.2.2. Influence du pré-écrouissage sur la microstructure

Les modifications microstructurales induites par l'écrouissage n'ont pas été directement observées au MET. Toutefois, l'effet du pré-écrouissage sur la densité de dislocations a été estimé par des mesures réalisées par DRX et détaillées dans le paragraphe III.1.3.2.c. Pour cela, les tailles des cristallites ainsi que les microdéformations moyennes ont été déterminées pour chacun des états écrouis et sont retranscrites dans le **Tableau III- 2**.

| Taux d'écrouissage | Taille des cristallites D (nm) | Microdéformations ϵ |
|-----------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| 0 | 262 ± 13 | $0,131 \pm 0,002$ |
| 0,03 | 247 ± 11 | $0,303 \pm 0,007$ |
| 0,05 | 179 ± 7 | $0,335 \pm 0,005$ |
| 0,07 | 149 ± 4 | $0,392 \pm 0,007$ |

Tableau III- 2 : Evolution de la taille des cristallites et des microdéformations mesurées par DRX dans l'alliage 7046-T4 en fonction du taux d'écrouissage appliqué.

A partir de ces valeurs, les densités de dislocations ont été mesurées à l'aide de l'équation de Williamson et Smallman rappelée ci-dessous [168,169].

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\epsilon}{Db}$$

La **Figure III- 13** démontre une évolution linéaire de la densité de dislocations avec l'augmentation du taux de déformation appliqué qui est cohérente avec les données de la littérature. Dans leurs travaux, Adachi *et al.* [170] ont notamment montré que les densités de dislocations connaissent une évolution en 4 stades dépendant notamment de la taille des grains dans un alliage d'aluminium 1100. Au début de la déformation, correspondant à une déformation purement élastique, les densités de dislocations n'évoluent quasiment pas. Dans un second temps, elles connaissent une forte augmentation du fait du déplacement des dislocations dans les grains favorablement orientés dans le domaine de microplasticité. Les deux derniers stades correspondent à la déformation dans le domaine plastique, dans lequel les densités de dislocations évoluent d'autant plus rapidement que la taille de grain est élevée, et à la striction menant à la rupture. En ce qui concerne l'alliage d'aluminium 7046, les taux d'écrouissage choisis

correspondent à une évolution du nombre de dislocations dans le troisième domaine, avec une évolution linéaire. On peut par ailleurs noter que, dans le cas de l'étude menée par Adachi *et al.*, les éprouvettes sont maintenues sous tension pendant la réalisation des diffractogrammes tandis qu'ici, la composante élastique n'est pas prise en compte, justifiant d'autant plus le caractère linéaire de l'évolution des densités de dislocations entre l'alliage non écroui et ceux qui ont été écrouis. Enfin, l'ordre de grandeur de la densité de dislocations proche de 10^{14} m^{-2} est cohérent avec les données de la littérature [170,171].

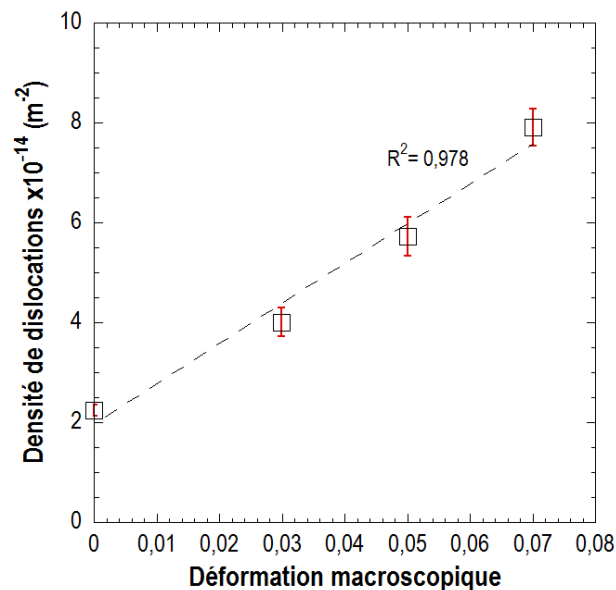


Figure III- 13 : Evolution de la densité de dislocations calculée à partir des mesures DRX en fonction de la déformation appliquée.

III.2.2.3. Influence du pré-écrouissage sur le comportement en corrosion

Pour les pré-écrouissages sélectionnés, le comportement en corrosion de l'alliage a été étudié sur la base des courbes de polarisation présentées sur la **Figure III- 14**. On constate que le comportement global de l'alliage est le même lorsqu'il est pré-déformé et lorsqu'il ne l'est pas, avec des densités de courant similaires et un potentiel de corrosion qui n'évolue pas significativement. Néanmoins, on peut noter que le premier potentiel de rupture, associé à la dissolution de l'ASL dans le chapitre II-3, n'est plus visible sur les échantillons qui ont été pré-écrouis pour lesquels l'absence du pic correspondant à la réactivité de l'ASL est remarquable. Cette observation peut s'expliquer par le fait que l'écrouissage induit lors du polissage mécanique devient négligeable devant celui induit par la traction. Toutefois, on rappelle que la dissolution de l'ASL avait été attribuée à des micro-couplages galvaniques entre la matrice et des zones riches en Zn et en Mg [56]. Les résultats présents suggèrent que la forte réactivité de l'ASL pourrait également être imputée à l'augmentation de la densité de dislocations dans l'épaisseur écrouie. Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'effet de l'écrouissage et des densités de dislocations sur le comportement en corrosion des alliages d'aluminium [172–175]. En outre, Luo *et al.* [172] ont associé l'augmentation du nombre de dislocations à une accumulation d'énergie dans les grains,

qui peut modifier la sensibilité à la corrosion intergranulaire. Dans le cas présent, l'augmentation de l'écroutissage peut expliquer une plus grande réactivité de l'alliage qui devient sensible à la corrosion par piqûres à un potentiel légèrement plus négatif lorsqu'il a été pré-écroui.

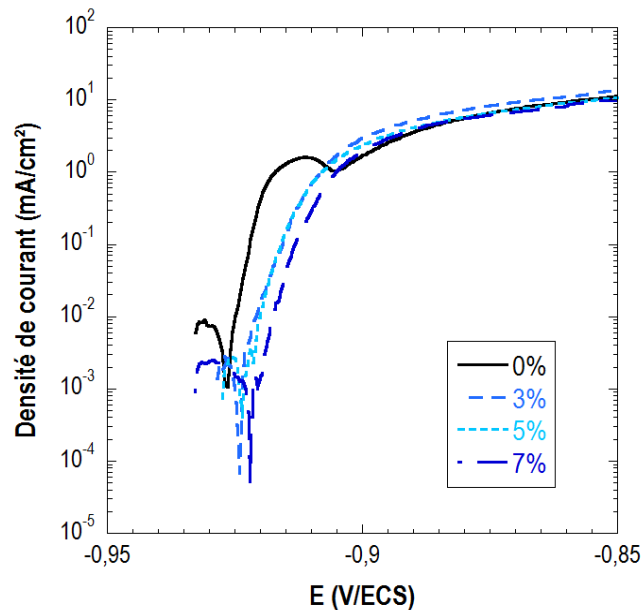


Figure III- 14 : Evolution des courbes de polarisation de l'alliage 7046-T4 après pré-écrouissage à différents taux de déformation.

Enfin, pour cette étude, ces échantillons ont été exposés au milieu corrosif pendant une durée de 24 heures afin de générer une pénétration d'hydrogène suffisamment conséquente pour être observable sur les faciès de rupture. Les micrographies de la **Figure III- 15** montrent que la morphologie des défauts de corrosion pour cette durée d'exposition n'est pas impactée par le pré-écrouissage. Par ailleurs, on note qu'aucun défaut intergranulaire n'a été observé, alors que la formation de défauts intergranulaires a été observée pour des échantillons pré-écrouis avec des taux de déformation plus importants (10 et 14 %). Cela justifie donc de nouveau le fait de limiter le taux d'écrouissage à un maximum de 7 %.

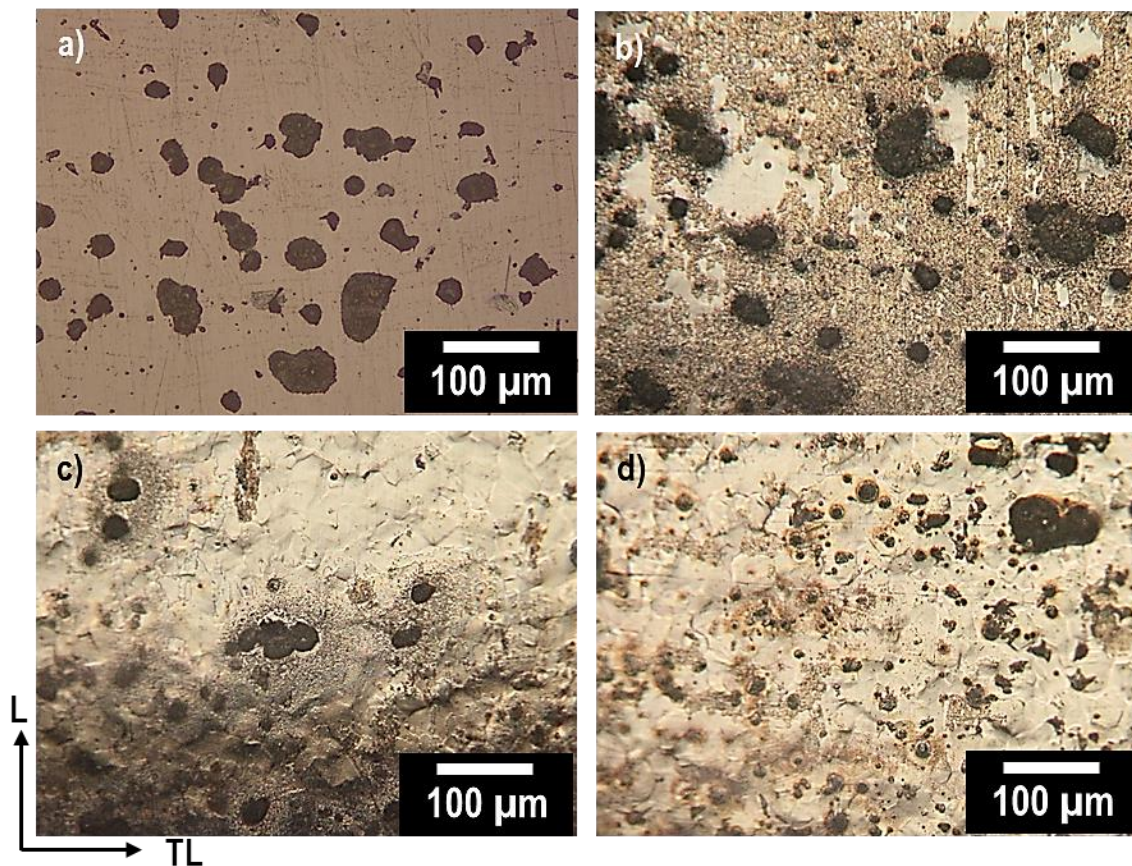


Figure III- 15 : Evolution de la morphologie des défauts de corrosion à la surface de l'alliage 7046-T4 après 24 heures d'exposition à E_{corr} en milieu NaCl 0,6 M : non pré-écroui (a) et pré-écroui à 3 % (b), 5 % (c) et 7 % (d) de déformation.

III.2.3. Etude de la diffusion le long des joints de grains

Pour finir, une microstructure constituée de grains beaucoup plus gros a été préparée afin d'étudier le rôle des joints de grains dans la diffusion de l'hydrogène. Pour cela, l'alliage a été traité thermiquement à une température de 550 °C pendant 48 heures. Les échantillons ont été introduits dans le four déjà chaud, et après le traitement thermique, ils ont été trempés à l'eau pendant 8 minutes. Ainsi, après ce traitement thermique décrit ci-dessus, la **Figure III- 16a** met en évidence une augmentation significative de la taille de grains qui devient cependant très hétérogène et difficile à quantifier précisément. Toutefois, pour cette étude, l'objectif étant de diminuer la densité linéique de joints de grains, cette microstructure sera satisfaisante. Les analyses en coupe de la **Figure III- 16b** montrent par ailleurs que la croissance des grains ne s'est pas opérée de façon homogène dans l'épaisseur de la tôle : au cœur, les échantillons présentent des grains significativement plus petits qu'aux bords.

Comme expliqué dans le paragraphe II.2.2.1, l'alliage 7046 à l'état T4 présente une microstructure recristallisée, résultat d'une mise en solution. Après la recristallisation totale, la microstructure peut cependant continuer à évoluer. Cependant l'énergie motrice de cette croissance est l'énergie des joints de grains, de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle qu'apporte l'écrouissage [45]. Il est donc possible que la croissance des grains obtenue ici soit due

à l'énergie apportée en chauffant l'alliage à 530 °C. D'autre part, il est également possible que la croissance des grains soit due à un phénomène de recristallisation secondaire, qui est possible dans la plupart des métaux et qui survient à partir d'une température critique, conduisant à la croissance préférentielle de certains grains qui peuvent alors atteindre plusieurs centaines de microns. Il ne s'agit pas ici de réaliser une étude détaillée des phénomènes en jeu ; on notera néanmoins que quatre facteurs sont généralement évoqués pour expliquer cette croissance : la température, la présence de particules de seconde phase, l'épaisseur de l'échantillon et la texture. Plusieurs auteurs se sont intéressés à ce phénomène dans l'aluminium, et notamment Takata *et al.* [176] qui ont imputé cette croissance anormale des grains à une différence de mobilité des sous joints de grains. Les sous-joints de grains sont beaucoup plus sensibles à l'effet de la désorientation sur leur mobilité [177,178] ; ainsi, ceux dont la désorientation est beaucoup plus grande que la valeur moyenne des sous-joints de grains environnants acquerraient une mobilité plus importante, jusqu'à servir de germe pour la croissance anormale. Il est également possible que lors du traitement thermique, les dispersoïdes Al_3Zr qui sont habituellement formés pendant l'homogénéisation à 530 °C soient partiellement dissous ce qui réduirait leur caractère inhibiteur sur la croissance des grains.

Pour expliquer ces résultats, des analyses EDS quantitatives ont été réalisées de prime abord dans l'épaisseur de la tôle. L'une des hypothèses pouvant expliquer la croissance des grains étant la dissolution de Zn et Mg situés aux joints de grains, il pourrait être pertinent de trouver des déplétions en ces éléments d'alliage dans les zones proches des bords de l'échantillon. Le tableau c de la **Figure III- 16** donne les résultats de quelques-unes de ces analyses et montre qu'aucune différence de composition n'est notable entre le cœur et la peau de la tôle, ce qui ne permet pas d'expliquer les différences de tailles de grains constatées sur la base de cette hypothèse. Ces résultats montrent par ailleurs que la composition de l'alliage n'a pas été modifiée par le traitement thermique. Il est donc plus probable que les différences de tailles de grains observées soient reliées à des énergies motrices de croissance des grains moins importantes au cœur de la tôle. Les hétérogénéités révélées à l'état T3 dans le chapitre II-2 suggèrent que l'écrouissage n'est pas identique à cœur et en peau après le laminage : il est possible que ces différences expliquent les différentes tailles de grains dans l'épaisseur de la tôle. Toutefois, l'alliage ayant été remis en solution après l'état T3 et la microstructure étant recristallisée à l'état T4, ces différences devraient avoir été atténuées : cette explication n'est donc pas totalement satisfaisante.

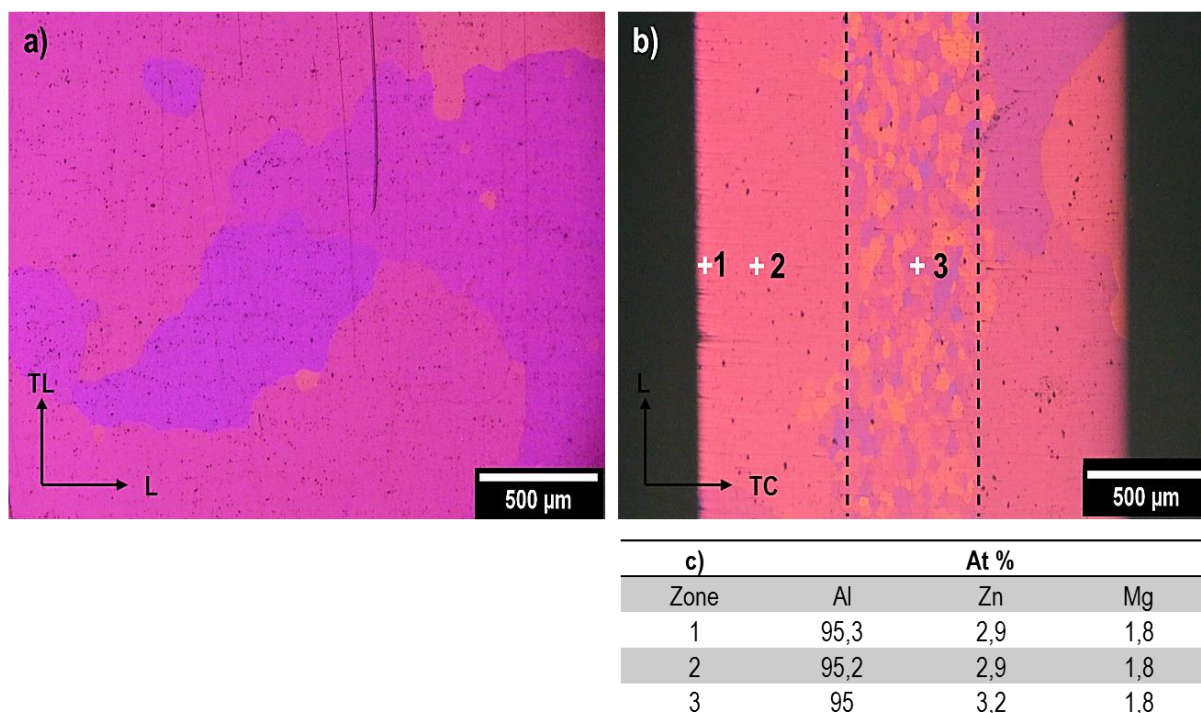


Figure III- 16 : Observations en microscopie optique de l'alliage 7046 traité pendant 48 heures à 550 °C puis trempé à l'eau pendant 8 minutes : a) dans le plan L-TL et b) dans le plan L-TC. Ces images ont été obtenues par observation sous lumière polarisée après attaque électrochimique des échantillons dans le réactif de Flick. Le tableau c) résume les résultats des mesures EDS quantitatives réalisées au MEB dans les zones annexées sur la figure b.

Les évolutions microstructurales liées au traitement thermique de croissance des grains ont également été mises en évidence à une échelle plus fine (**Figure III- 17**). On a pu constater la présence de dispersoïdes Al_3Zr , répartis de façon hétérogène comme cela avait été discuté précédemment. Par ailleurs, le diamètre moyen de ces particules, estimé initialement à 45 ± 16 nm, est ici de 43 ± 13 nm. Les conséquences du traitement thermique sont donc peu significatives sur ces particules ; de ce fait, ce paramètre ne sera pas considéré pour expliquer les résultats concernant la diffusion de l'hydrogène. Par ailleurs, ces observations laissent entendre que la croissance des grains lors du traitement thermique n'est pas liée à la dissolution des dispersoïdes comme cela avait été supposé précédemment.

Enfin, compte tenu de la taille des grains, aucun joint de grains n'a été observé dans les zones observées au MET et il n'a donc pas été possible de mettre en évidence une éventuelle évolution de la précipitation intergranulaire.

Les évolutions microstructurales liées au traitement thermique de croissance des grains ont été suivies par des mesures de dureté Vickers. La **Figure III- 18** met en évidence une augmentation rapide de la dureté de l'alliage 7046 pendant les premiers jours de maturation. Ce phénomène est attribué à la réorganisation des lacunes et des éléments d'alliage Zn et Mg en solution solide sous forme de zones GP [11]. A partir de deux semaines néanmoins, la microstructure se stabilise, la dureté n'évoluant pratiquement plus. On notera par ailleurs une

dureté finale de 127 ± 3 , plus faible que celle de l'alliage 7046-T4 de référence qui, on le rappelle, était de 152 ± 2 HV. Cette différence est cohérente avec la loi de Hall-Petch, qui décrit une relation de proportionnalité inverse entre la taille des grains et la limite d'élasticité de l'alliage.

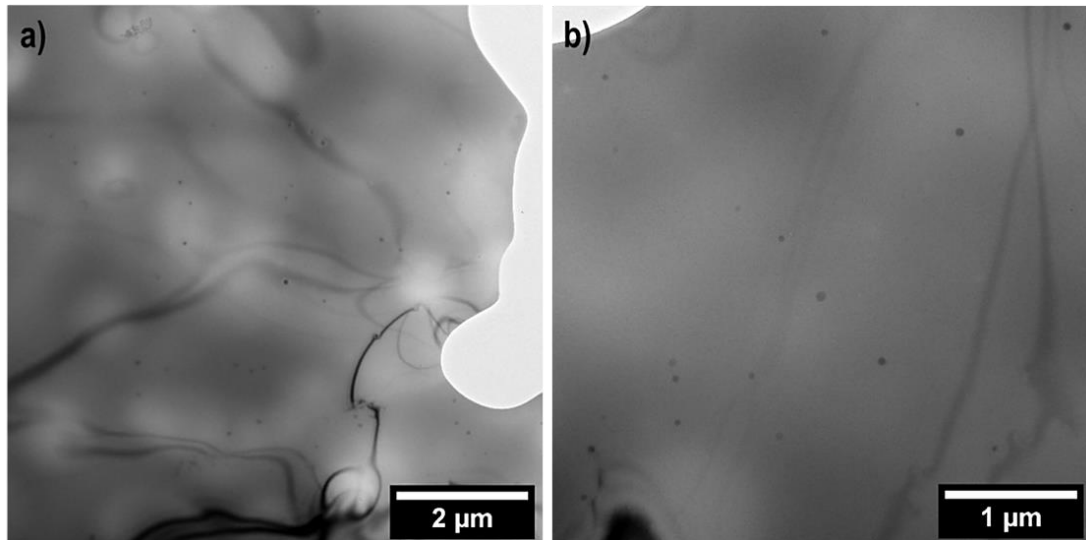


Figure III- 17 : Image MET de la microstructure de l'alliage 7046-T4 après un traitement thermique de 550 °C pendant 48 heures, une trempe à l'eau et une maturation de 15 jours.

Dans la suite de cette étude, cette microstructure particulière, a seulement été étudiée pour mettre en évidence les phénomènes de diffusion de l'hydrogène. Pour cela, les échantillons ont été chargés en hydrogène par voie cathodique comme cela sera discuté par la suite. Aucune étude plus poussée du comportement en corrosion n'a donc été nécessaire. Il en va de même pour les propriétés mécaniques de l'alliage qui, du fait de sa structure granulaire hétérogène, présente un comportement inexploitable. Enfin, pour distinguer cet état de l'état T4, il sera appelé par la suite, alliage 7046-T4b.

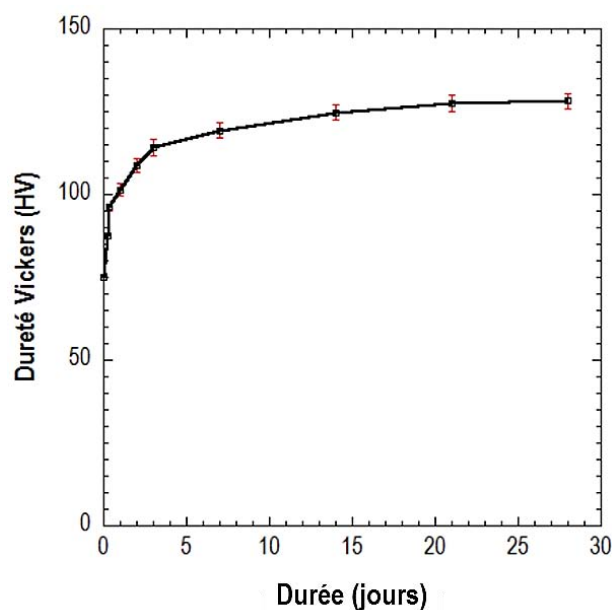


Figure III- 18 : Evolution de la dureté Vickers de l'alliage 7046-T4 en fonction de la durée de maturation après un traitement thermique de 550 °C pendant 48 heures et une trempe à l'eau.

III.2.4. Conclusion du chapitre

L'ensemble de l'étude menée dans la partie II a permis de mettre en évidence le rôle prédominant de l'hydrogène dans la sensibilité à la CSC de l'alliage 7046. La sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène (FPH) de cet alliage a par ailleurs été mise en relation avec un certain nombre de paramètres microstructuraux qu'il s'agit de découpler dans cette partie afin d'établir une échelle de sensibilité à la FPH du matériau en relation avec ces paramètres et de mieux appréhender leur rôle dans l'endommagement. Pour cela, trois types de microstructures ont été développés à partir de l'alliage 7046-T4 initial :

- Les premiers échantillons ont été traités thermiquement pendant 5, 20 et 48 heures à 150 °C et sont respectivement appelés états T7-5, T7-20 et T7-48. Ces états métallurgiques présentent des précipités durcissants intragranulaires de natures différentes, avec des précipités η' dans l'état T7-5 et une majorité de précipités η -MgZn₂ dans les états T7-20 et T7-48. Ces deux derniers états métallurgiques diffèrent des deux autres par la fraction volumique de précipités fins. Enfin, on notera que les propriétés mécaniques de l'alliage évoluent logiquement avec la durée du traitement thermique de revenu et qu'aucune de ces microstructures ne présente de sensibilité à la corrosion intergranulaire, à l'instar de l'alliage 7046-T4. Ces échantillons permettront de mieux comprendre les interactions hydrogène / précipités durcissants.
- D'autres échantillons ont été pré-écrouis à 3, 5 et 7 % de déformation et sont respectivement appelés états T4-3, T4-5 et T4-7. Ceux-ci présentent une densité de dislocations croissante à mesure que la pré-déformation imposée augmente. Ces microstructures permettront d'étudier les interactions entre les dislocations et l'hydrogène.
- Enfin, des échantillons ont été traités thermiquement à 550 °C, ce qui a permis de faire croître la taille des grains et d'aboutir à un état appelé T4b. La diminution du nombre de joints de grains permet d'étudier le rôle de ces derniers sur la diffusion de l'hydrogène dans le métal par comparaison avec la diffusion interstitielle.

Ces microstructures étant définies, il s'agit maintenant d'étudier le comportement de chacune d'entre elles lorsqu'elles sont chargées en hydrogène. En premier lieu, il a été nécessaire de développer une méthode de chargement en hydrogène qui permette une pénétration homogène de ce dernier dans la microstructure. Ensuite, il a également fallu développer une méthode adaptée à la détection locale de l'hydrogène dans l'aluminium. Pour cela, le SKPFM a été choisi comme solution. C'est une fois ces points discutés que l'on s'est intéressé au piégeage de l'hydrogène, sujet principal du dernier chapitre de ce manuscrit.

Chapitre III-3. Mécanismes élémentaires

III.3.1. Optimisation des conditions de chargement cathodique et de détection de l'hydrogène

III.3.1.1. Chargement en hydrogène en milieu H_2SO_4

Dans la partie précédente, un lien évident entre la formation des piqûres de corrosion à la surface de l'alliage d'aluminium 7046 et la pénétration d'hydrogène dans le matériau a été mise en évidence. Par conséquent, après une exposition en milieu corrosif, le matériau est enrichi en hydrogène mais ce dernier est réparti de façon très hétérogène dans l'alliage, sa distribution dépendant principalement des sites d'amorçage de la corrosion et des rapports de surface entre site anodique et site cathodique. Il s'agit donc dans ce cas de détecter l'hydrogène à une échelle plus locale, ce qui est loin d'être trivial. Une étude menée par C. Larignon a montré qu'il était possible de détecter l'hydrogène autour des défauts de corrosion intergranulaire dans un alliage 2024-T351 à l'aide du SKPFM [99] ; cependant, les résultats obtenus dans la présente étude ont montré que les défauts de corrosion ne se propagent que très peu sous la surface de l'alliage 7046 : il est donc très difficile de déterminer précisément les zones de pénétration de l'hydrogène. Il a donc semblé pertinent, dans le cadre de ce travail, d'étudier les interactions entre l'hydrogène et les principaux éléments microstructuraux en travaillant sur des échantillons « modèles » à savoir des échantillons au sein desquels l'hydrogène serait réparti de manière homogène, rendant sa détection plus aisée. Il a donc d'abord été nécessaire de mettre au point une méthode de chargement en hydrogène qui soit répétable et permette une pénétration homogène de l'hydrogène dans le matériau. Par ailleurs, cette méthode a été pensée de sorte à respecter les limitations qu'offrent les alliages d'aluminium. Les méthodes de chargement impliquant une température supérieure à 60 °C ont donc été éliminées afin d'éviter toute modification microstructurale pendant le chargement, et cela d'autant plus que ces évolutions pourraient conduire à du piégeage dynamique de l'hydrogène et donc influencer sur les mécanismes mis en jeu.

En se basant sur les travaux présentés dans la littérature [101,115,179], notre choix s'est porté sur des méthodes de chargement en milieu NaOH et en milieu acide. Le premier milieu a rapidement été éliminé en raison de la modification importante de l'état de surface générée lors du chargement (attaque intergranulaire) et des faibles quantités d'hydrogène insérées dans le matériau (Annexe C). C'est finalement en milieu H_2SO_4 à pH 2, sous polarisation, que les chargements en hydrogène ont été réalisés. Le pH du milieu a été choisi en raison de limitations techniques imposées par le potentiostat utilisé. Concernant le potentiel à appliquer, une étude comparative a été menée sur les 4 états métallurgiques étudiés.

Ainsi, la **Figure III- 19** montre que les courbes de polarisation tracées dans le domaine cathodique en milieu H_2SO_4 à pH 2 sont similaires pour les 4 états microstructuraux, ce qui

simplifie le choix du potentiel à appliquer. Une première étude couplant des observations de surface et des mesures réalisées par DRX, et dont les résultats sont présentés en Annexe C, a permis de constater la formation d'une couche de composition $\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à la surface des échantillons lorsque le potentiel appliqué est trop bas, c'est-à-dire sur le palier de réduction de l'oxygène observé sur les courbes de polarisation. Or, il a également été observé que cette couche de sulfates d'aluminium hydratée limite la pénétration d'hydrogène. Le potentiel de chargement a donc été fixé à -1,45 V/ECS, valeur pour laquelle les densités de courant sont très proches pour les 4 états et qui correspond également à un domaine de potentiels pour lequel la réaction de réduction prépondérante est celle des protons, comme cela a été discuté dans la partie I. Il a été décidé par ailleurs de n'utiliser aucun poison de recombinaison de H_2 comme l'arsenic, aucun document ne permettant aujourd'hui de confirmer leur efficacité.

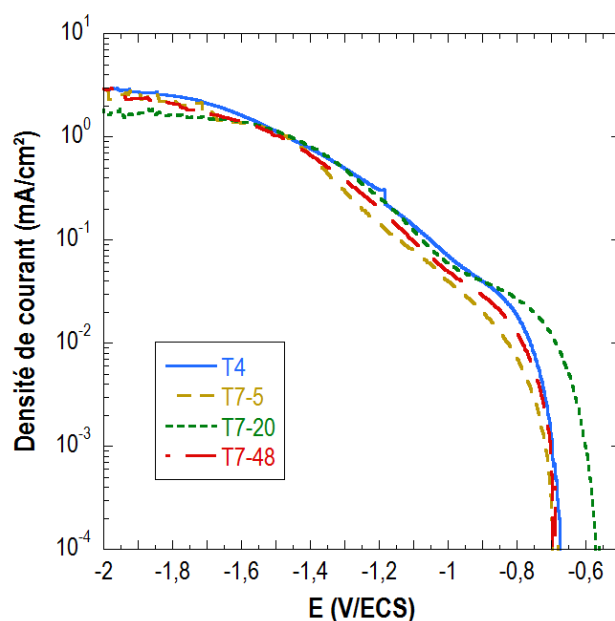


Figure III- 19 : Courbes de polarisation de l'alliage 7046 aux états T4, T7-5, T7-20 et T7-48 tracées dans le domaine cathodique en milieu H_2SO_4 .

Pour les différents états microstructuraux, une durée de chargement de 72 heures a été choisie comme référence car elle permet la pénétration d'une quantité d'hydrogène suffisante pour être détectée au SKPFM, comme cela sera discuté par la suite. La **Figure III- 20** montre l'évolution de la quantité d'hydrogène mesurée par dosage global dans les différents états métallurgiques ainsi chargés en hydrogène. On constate une diminution de la quantité d'hydrogène insérée dans le matériau avec l'augmentation de la durée de revenu, point qui sera rediscuté par la suite, et surtout une répétabilité des mesures qui a été considérée comme suffisante pour l'étude en question.

De manière générale, pendant les chargements en hydrogène, un suivi continu de la densité de courant a été réalisé au cours du temps. Pour chaque condition d'essai, au moins cinq échantillons ont été chargés en parallèle et seuls ceux présentant des densités de courant

similaires ont été comparés pour les mesures au SKPFM, l'hypothèse étant qu'une réponse en courant identique devrait induire une pénétration d'hydrogène comparable.

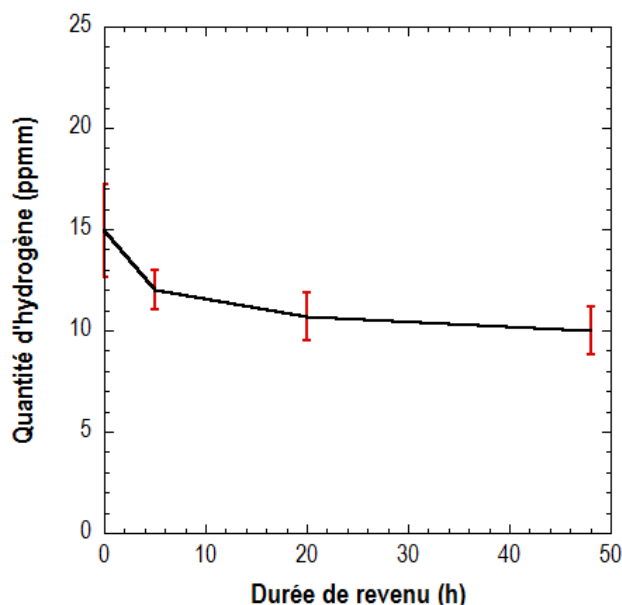


Figure III- 20 : Evolution des quantités d'hydrogène globales mesurées dans l'alliage 7046 après 72 heures de chargement en H en milieu H₂SO₄ en fonction de la durée de revenu.

III.3.1.2. Développement d'une méthode de détection de l'hydrogène : le SKPFM

III.3.1.2.a. Retour sur l'effet de l'hydrogène

L'utilisation du SKPFM appliqué à la détection de l'hydrogène fait aujourd'hui l'objet d'un intérêt croissant comme en témoignent les nombreux travaux qui portent sur le sujet [99,180,181]. En effet, le potentiel de surface mesuré permettrait de remonter au travail de sortie des électrons, comme cela a été détaillé dans le chapitre III-2. Or, la présence d'hydrogène est supposée induire une modification de ce travail de sortie : c'est sur ce principe que repose la détection d'hydrogène par SKPFM.

La **Figure III- 21** décrit l'évolution du potentiel de corrosion de l'alliage 7046-T4 en milieu NaCl 1mM avant et après un chargement en hydrogène de 72 heures. Des mesures similaires avaient été réalisées en milieu NaCl 0,6 M mais n'ont pas permis de mettre en évidence de différence entre les échantillons sains et ceux préalablement chargés en hydrogène. Il a donc été nécessaire de travailler dans un milieu moins concentré en ions chlorures afin d'exacerber les différences de comportement et cette figure suggère qu'effectivement, l'hydrogène induit une modification du comportement électrochimique de l'alliage. On mesure un potentiel de corrosion plus négatif, d'environ 40 mV, lorsque l'alliage est pré-chargé en hydrogène. Des différences similaires avaient également été mises en évidence par El-Amoush sur un alliage 7075-T6 et par C. Larignon sur un alliage 2024-T351 [4,118]. Dans le cas de l'alliage 7075, cette évolution du comportement électrochimique a été associée à une augmentation de la sensibilité à la corrosion

en présence d'hydrogène qui se manifeste par une sensibilité accrue à la corrosion par piqûres, avec notamment la présence de piqûres de diamètre plus important dans le cas des échantillons pré-hydrogénés. Dans le cas de l'alliage 7046-T4, aucune différence notable n'a pu être mise en évidence sur la morphologie des défauts de corrosion. Toutefois, cette modification du potentiel suggère une modification de la réactivité en surface et donc du travail de sortie des électrons, en présence d'hydrogène.

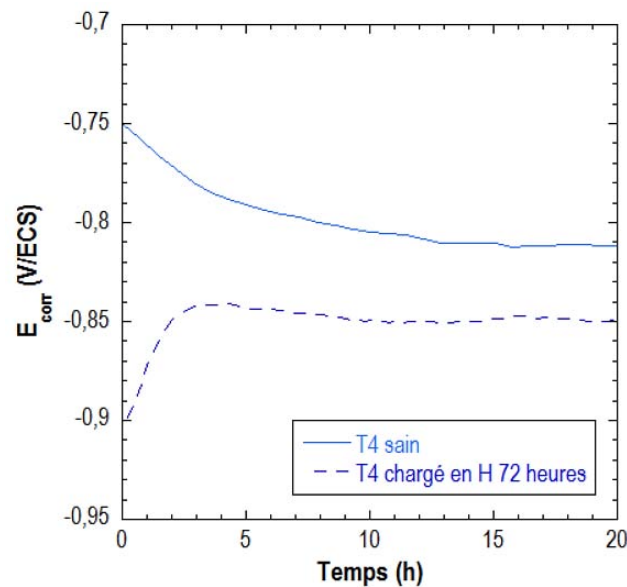


Figure III- 21 : Evolution au cours du temps du potentiel de corrosion mesuré en milieu NaCl 1 mM de l'alliage 7046-T4 sain et chargé en H pendant 72 heures en milieu H₂SO₄.

III.3.1.2.b. La technique du SKPFM : mesures et traitement des données

En première approche, une campagne d'essais a consisté à évaluer la profondeur de pénétration de l'hydrogène par des mesures réalisées au SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*), classiquement utilisé pour répondre à la problématique hydrogène. Néanmoins, les quelques mesures réalisées (et présentées en Annexe B) n'ont pas permis de détecter de l'hydrogène plus profondément que dans la couche d'oxyde natif. Ce constat a été attribué au vide poussé (10^{-8} mbar) que requiert cette technique, et qui peut potentiellement induire une désorption de l'hydrogène. C'est donc sur le SKPFM, qui ne requiert ni élévation de la température ni un vide poussé, que notre choix s'est finalement porté.

Dans le chapitre III-2, la méthode de mesure de la profondeur de pénétration d'hydrogène au SKPFM a été détaillée : les mesures ont été réalisées depuis la surface chargée en hydrogène jusqu'à approximativement 400 μm de profondeur. La **Figure III- 22** montre l'évolution typique du potentiel de surface sur des échantillons non chargés en hydrogène : ce potentiel est globalement constant sur toute la zone analysée. On peut noter tout d'abord qu'il n'a pas été nécessaire de distinguer les différentes microstructures étudiées dans cette partie puisque des profils identiques ont été obtenus pour chacune d'entre elles. Ensuite, on constate que le potentiel

mesuré initialement présente une valeur non nulle (ici proche de 1,5 V en moyenne) qu'il est difficile d'interpréter puisque la valeur mesurée change d'une mesure à l'autre en raison de faibles différences de température et d'humidité relative dans l'atmosphère de la chambre d'essais. En conséquence, dans la suite de l'étude, toutes les mesures ont été normalisées en calculant un ΔV défini par :

$$\Delta V(x) = V(x) - V_{\infty}$$

ΔV est la différence entre le potentiel mesuré à une profondeur x et la moyenne arithmétique V_{∞} des valeurs de potentiel mesurées au cœur de l'échantillon sur une zone de 100 μm , qui correspond à la zone non affectée par l'hydrogène. De cette façon, on note donc que ΔV est nul en moyenne pour des échantillons sains, et ce, pour chacun des états métallurgiques considérés.

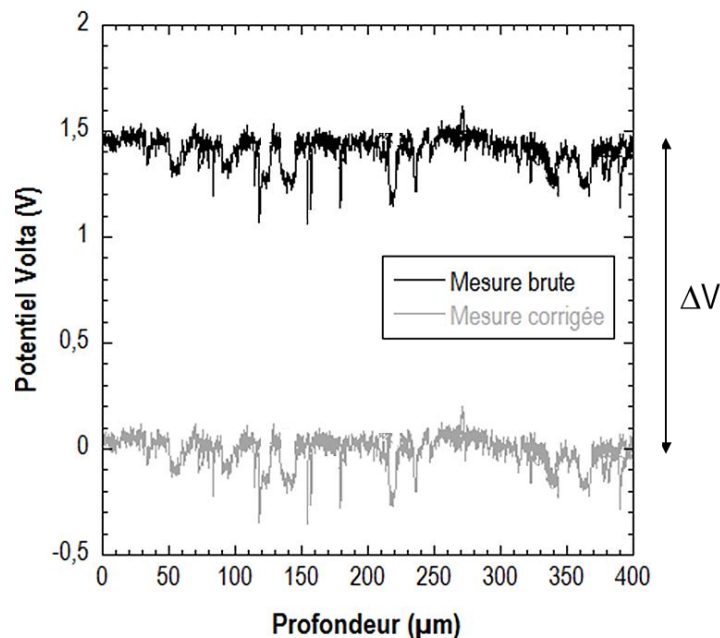


Figure III- 22 : **Evolution du potentiel de surface de l'alliage 7046 sain sans distinction d'état métallurgique. Les mesures corrigées correspondent à la différence ΔV entre le potentiel mesuré à une profondeur x et la moyenne arithmétique V_{∞} des valeurs de potentiel mesurées dans la zone non affectée par l'hydrogène.**

D'autre part, on note également la présence de perturbations locales du potentiel. Pour bien comprendre leur origine, la **Figure III- 23** offre un comparatif de l'évolution de la topographie et du potentiel de surface sur une zone de 80 μm . L'analyse topographique met en évidence un dénivelé dû en partie au polissage de la surface et en partie au positionnement de l'échantillon qu'il est difficile de maintenir parallèle au support. Toutefois, il est intéressant de constater que la mesure de potentiel qui en découle n'est pas affectée par ce dénivelé. Le seul paramètre qui semble affecter significativement le potentiel de surface mesuré sur les échantillons sains est la présence de précipités intermétalliques grossiers, comme c'est le cas pour les potentiels 2 et 3. Ces observations peuvent s'expliquer par une modification locale du travail de sortie des électrons liée au fait que le matériau change localement de nature. On note d'ailleurs que, dans le cas du

précipité 2, le potentiel est plus faible qu'en moyenne tandis que dans le cas du précipité 3, il est plus élevé, ce qui peut s'expliquer par les différentes natures de précipités grossiers caractérisés dans l'alliage dans le chapitre II-2 et qui confirme que la nature du matériau sous-jacent a un effet sur le potentiel. D'ailleurs, dans le cas de la zone notée 1 sur la **Figure III- 23**, on observe la présence d'une hétérogénéité de surface sur la mesure topographique qui a été associée à la présence d'une rayure tandis que le potentiel de surface ne subit pas à cet endroit de modification notable. Cela confirme bien le lien entre la présence de particules intermétalliques grossières et les variations locales de potentiel.

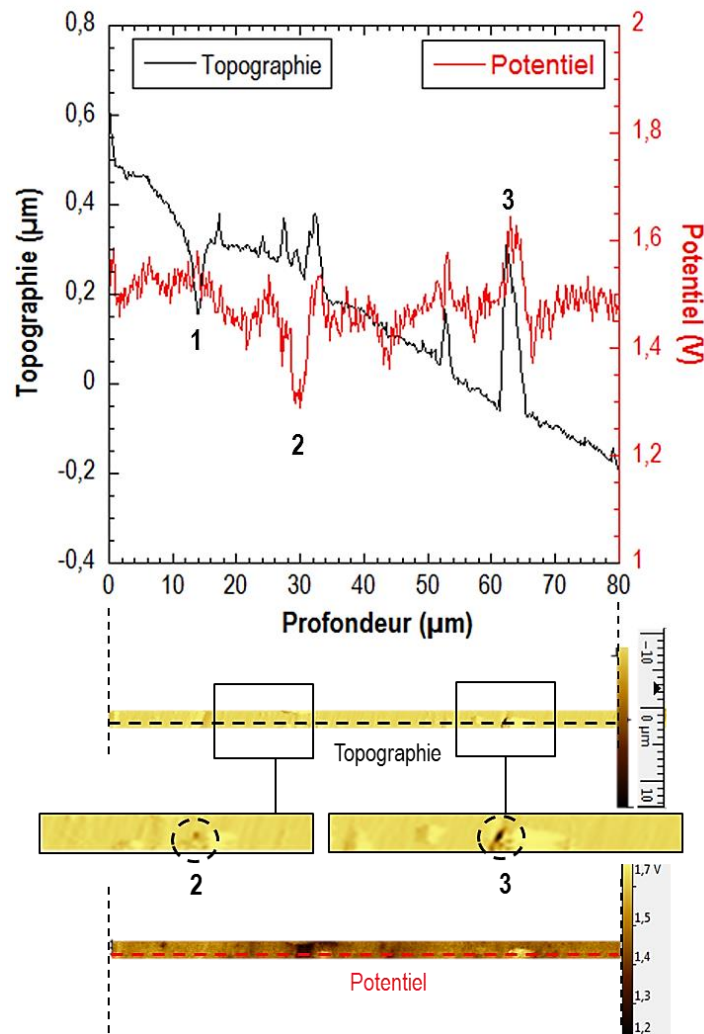


Figure III- 23 : Comparaison de l'évolution de la topographie et du potentiel de surface sur 80 µm de profondeur. Les lignes analysées sont représentées en pointillés sur les images situées sous le graphique. On note la bonne corrélation entre les perturbations notables de potentiel et la présence de particules intermétalliques grossières.

Dans le cas des échantillons chargés en hydrogène, une modification significative et globale du potentiel de surface est observée. La **Figure III- 24a**, qui concerne uniquement l'alliage 7046 à l'état T4 chargé en hydrogène pendant 72 heures en milieu H_2SO_4 , met en évidence un gradient de potentiel qui décroît depuis la surface chargée jusqu'au cœur des échantillons. La comparaison de deux échantillons préparés séparément mais dans les mêmes conditions permet

de faire un point sur la répétabilité à la fois des mesures au SKPFM et de la méthode de chargement en hydrogène. On constate effectivement que pour les deux échantillons présentés, la profondeur sur laquelle le potentiel est modifié est comprise entre 270 et 285 μm . Les essais sont donc répétables et on commet donc une erreur suffisamment faible sur la détermination de la profondeur affectée par l'hydrogène pour que les mesures soient acceptables.

Les observations précédentes mettent clairement en évidence l'effet de l'hydrogène sur le potentiel de surface des échantillons et, par conséquent, les potentialités du SKPFM pour détecter, l'hydrogène et analyser les processus de diffusion de cet élément dans la matière. Néanmoins, il est important de s'interroger sur la meilleure façon d'interpréter les résultats fournis par les mesures au SKPFM. En effet, classiquement, la diffusion de l'hydrogène dans les alliages d'aluminium est décrite par la solution de la seconde loi de Fick donnée par :

$$\frac{c(x) - c_s}{c_0 - c_s} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{app}}t}}\right)$$

Avec $c(x)$ la concentration en hydrogène à une distance x de la surface chargée de l'échantillon, c_s , la concentration en surface, fixée à 1 et c_0 , la concentration au cœur de l'échantillon, infiniment plus faible que dans le milieu de chargement et donc fixée à 0. On note également D_{app} le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène et t la durée du chargement cathodique. On insistera ici sur le fait qu'il s'agit d'un coefficient de diffusion « apparent » puisqu'un certain nombre d'hypothèses sont requises pour appliquer cette loi, à savoir :

- La concentration en hydrogène sur la surface de chargement doit être constante.
- On suppose qu'il n'y a pas de piégeage de l'hydrogène.
- D_{app} est supposé constant.
- Les conditions de chargement sont supposées homogènes.

Ces hypothèses permettent alors de réécrire l'équation précédente comme suit :

$$c(x) = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{app}}t}}\right) = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{app}}t}}\right)$$

En première approche, l'évolution du potentiel de surface a donc été modélisée par une loi de la forme :

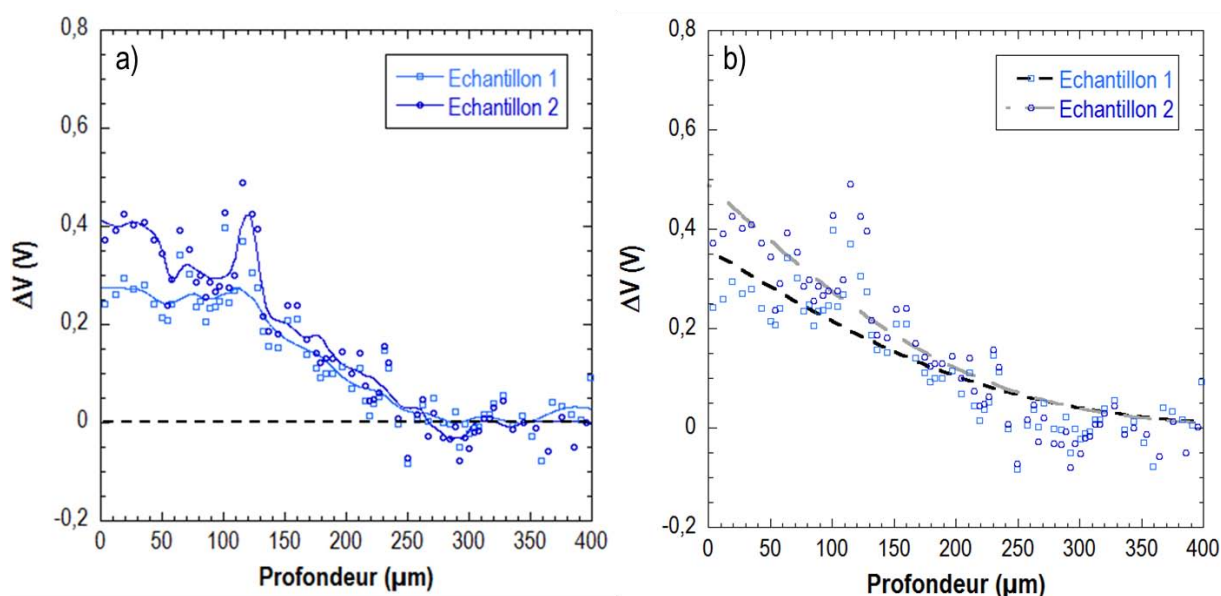
$$V(x) = m_1 * \text{erf}\left(\frac{x}{m_2}\right)$$

Avec m_1 un facteur de proportionnalité faisant le lien entre la concentration $c(x)$ et le potentiel $V(x)$ et $m_2 = 2\sqrt{D_{\text{app}}t}$. La **Figure III- 24b** montre la cohérence entre le modèle proposé et les nuages de points expérimentaux obtenus par les mesures au SKPFM. Par cette méthode, on obtient une valeur pour le paramètre m_2 qui permet ensuite de remonter au coefficient de

diffusion apparent de l'hydrogène. Le **Tableau III- 3** résume les valeurs de m_2 et D_{app} calculées pour les deux échantillons de 7046-T4 chargés pendant 72 heures : on peut observer que les coefficients de diffusion obtenus sont du même ordre de grandeur. Néanmoins, l'écart mesuré ne rend pas compte de la similitude des profondeurs mesurées au SKPFM. En effet, le modèle proposé est dépendant non seulement de la profondeur de pénétration de l'hydrogène mais également du potentiel de départ, mesuré au niveau de la surface chargée en H. Or, comme cela a été discuté précédemment, la valeur du potentiel mesurée, bien qu'elle soit grandement dépendante de la présence d'hydrogène, est également affectée par des paramètres environnementaux. Par conséquent, il a été décidé de ne pas directement appliquer la solution de la seconde loi de Fick aux points expérimentaux, mais de se servir uniquement de la profondeur de pénétration de l'hydrogène pour déterminer le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène.

| | Echantillon 1 | Echantillon 2 |
|-------------------|------------------------------|------------------------------|
| m_2 | $244,9 \pm 2,8$ | $268,9 \pm 3,5$ |
| $D_{app} (m^2/s)$ | $5,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-14}$ | $7,3 \pm 0,2 \cdot 10^{-14}$ |

Tableau III- 3 : Comparaison des facteurs m_2 et des coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène mesurés pour 2 échantillons différents de 7046-T4 chargés pour la même durée en milieu H_2SO_4 .



Une autre procédure systématique a donc été mise en place et préférée pour évaluer le coefficient de diffusion de l'hydrogène à partir des mesures réalisées au SKPFM. Tout d'abord, il a fallu évaluer la profondeur de pénétration de l'hydrogène. On a pu constater que, pour les échantillons sains, le potentiel est en moyenne nul une fois normalisé, c'est-à-dire une fois que l'on considère le paramètre ΔV . Toutefois, le paramètre ΔV varie d'une amplitude évaluée à 25 mV en moyenne autour de 0. Par conséquent, il a été estimé que, dans les échantillons chargés, la

profondeur de pénétration de l'hydrogène est la valeur x pour laquelle le paramètre ΔV devient en moyenne inférieur ou égal à 25 mV.

Une fois les profondeurs de pénétration de l'hydrogène mesurées, le coefficient de diffusion apparent a ensuite été estimé par comparaison avec des profils de diffusion théoriques obtenus à partir de la seconde loi de Fick. La **Figure III- 25** présente le profil tracé pour 72 heures de chargement avec un coefficient de diffusion apparent de $2,4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Pour comparer avec le profil expérimental, on a considéré que la profondeur de pénétration maximale d'hydrogène était atteinte lorsque la concentration atteignait 1 % de celle en surface sur le profil théorique.

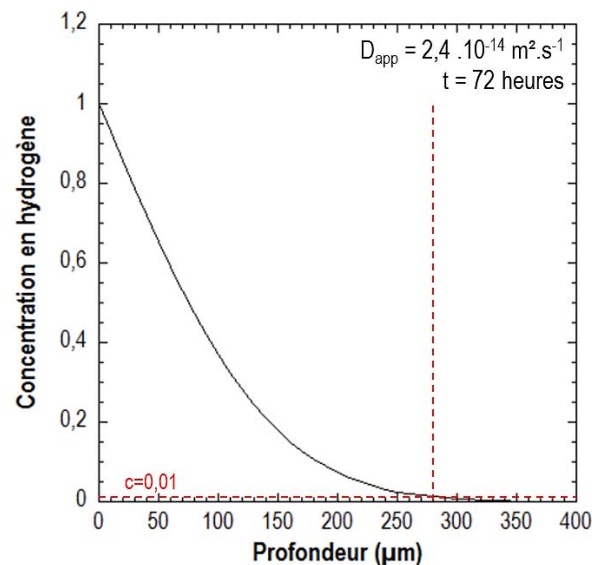


Figure III- 25 : **Profil de diffusion théorique de l'hydrogène** pour une durée de chargement de 72 heures et un coefficient de diffusion apparent de $2,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Compte-tenu des hypothèses qui sont faites pour l'analyse des résultats, il est probable que les coefficients de diffusion soient sous- ou surestimés par rapport à la réalité. Toutefois, cette façon de procéder dans le cadre de l'étude reste pertinente, dans la mesure où l'objectif est de procéder par comparaison des différentes microstructures les unes par rapport aux autres. On notera toutefois que les coefficients de diffusion ainsi estimés sont relativement en bonne adéquation avec les valeurs de la littérature. En outre, l'équation de diffusion proposée par Scully [109] suggère qu'un aluminium pur devrait avoir un coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les coefficients moins élevés de plusieurs ordres de grandeurs qui ont été mesurés sur l'alliage 7046 sont cohérents avec le fait que ce dernier présente une microstructure plus complexe qu'un aluminium de haute pureté.

III.3.1.2.c. La technique du SKPFM : robustesse de la méthode

Pour finir, la robustesse de la méthode employée a été évaluée en comparant deux durées de chargement différentes sur les deux états métallurgiques dont il a été question dans la partie II. Les **Figure III- 26a** et **26b** montrent les mesures réalisées au SKPFM sur l'alliage 7046-T4 après

24 et 72 heures de chargement cathodique et sur l'alliage 7046-T7-20 après 72 et 260 heures de chargement. Dans les deux cas, ces figures mettent en évidence une augmentation logique de la profondeur de pénétration de l'hydrogène avec l'augmentation de la durée de chargement en hydrogène. L'ensemble des profondeurs mesurées est résumé dans le **Tableau III- 4**. A partir de ces valeurs, et suivant le protocole établi précédemment, les coefficients de diffusion de l'hydrogène relatifs à chacune de ces mesures ont été estimés, comme détaillé sur les **Figure III- 26c** et **26d**. On constate tout d'abord que la diffusion de l'hydrogène est ralentie dans l'état T7-20, ce dont il sera question dans les paragraphes suivants. Ici, il est surtout intéressant de constater que pour les deux états métallurgiques, les coefficients de diffusion sont sensiblement les mêmes pour les deux durées de chargement testées. On note toutefois une légère diminution du coefficient de diffusion sur les durées de chargement les plus longues qui est cohérente avec une augmentation de la concentration en hydrogène sous la surface chargée.

Ces résultats permettent de confirmer la répétabilité de la méthode de chargement par voie cathodique en milieu H_2SO_4 et la pertinence de l'utilisation du SKPFM pour détecter l'hydrogène. Cette technique sera donc utilisée dans la suite du manuscrit et, pour chaque condition expérimentale, seule une courbe représentative de chaque mesure sera présentée.

| Etat métallurgique | Durée de chargement (h) | Profondeur de pénétration (μm) |
|--------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| T4 | 24 | 145 ± 10 |
| | 72 | 275 ± 15 |
| T7-20 | 72 | 150 ± 15 |
| | 260 | 220 ± 10 |

Tableau III- 4 : **Récapitulatif des profondeurs de pénétration de l'hydrogène mesurées expérimentalement à partir des profils obtenus au SKPFM.**

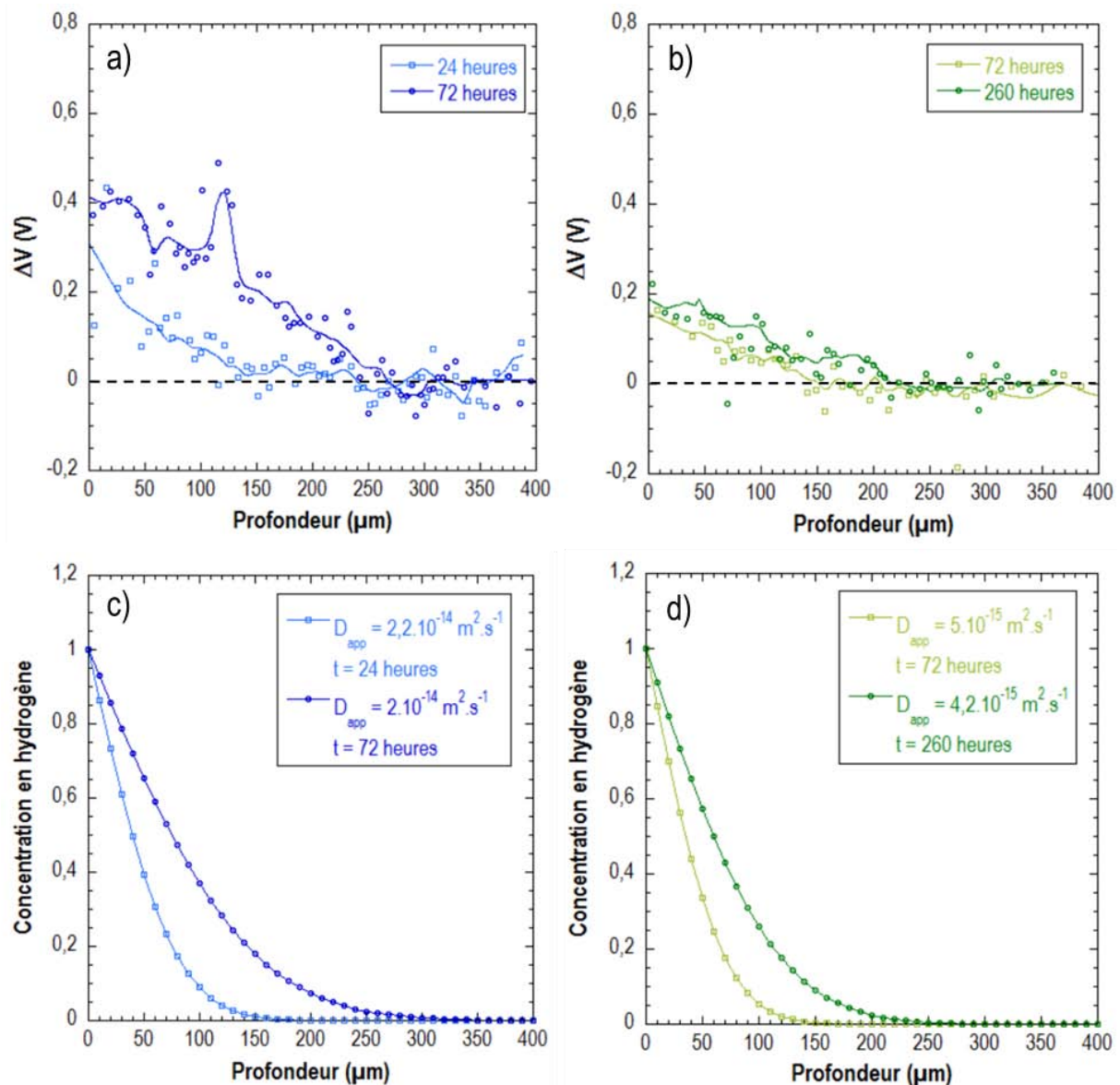


Figure III- 26 : Evolution du potentiel de surface en fonction de la profondeur depuis la surface chargée en H en milieu H_2SO_4 : a) 7046-T4 chargé pendant 24 heures et 72 heures et b) 7046-T7-20 chargé pendant 72 heures et 260 heures. Les figures c) et d) présentent les profils théoriques de diffusion de l'hydrogène qui s'adaptent le mieux aux profondeurs de pénétration mesurées expérimentalement pour les états T4 et T7-20 respectivement.

III.3.2. Interactions Hydrogène – précipités fins

L'état de l'art que constitue la première partie de ce manuscrit a permis de mettre en évidence l'influence de l'état microstructural sur le comportement en CSC des alliages d'aluminium Al-Zn-Mg. On a pu notamment observer une amélioration du comportement en CSC pour les états revenus et plusieurs études suggèrent un rôle des particules de seconde phase sur le piégeage de l'hydrogène. Dans les paragraphes qui suivent, il s'agit d'évaluer l'impact de la précipitation fine sur la vitesse de diffusion de l'hydrogène et également les conséquences sur les propriétés mécaniques.

III.3.2.1. Influence de l'état de précipitation sur la diffusion de l'hydrogène

Comme expliqué dans le chapitre III-2, quatre états microstructuraux différents de l'alliage 7046 ont été étudiés. Chacun d'entre eux a été chargé en hydrogène en milieu H_2SO_4 à pH 2 dans les mêmes conditions d'agitation et d'aération pour une durée de 72 heures. La **Figure III- 27a** offre un comparatif des profils obtenus au SKPFM sur les échantillons ainsi préparés. Comme cela a été expliqué précédemment, on constate que les échantillons présentent tous un gradient de ΔV sous la surface chargée en hydrogène et que ce dernier diminue lorsque la durée de revenu augmente. À l'aide de la seconde loi de Fick, le coefficient de diffusion apparent a été estimé pour chacun des états métallurgiques comme le montre la **Figure III- 27b**.

On note tout d'abord que ces coefficients, de l'ordre de 10^{-15} à $10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ sont plus faibles que ceux mesurés dans la littérature, généralement plus proches de 10^{-13} à $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [109,114]. Cela peut s'expliquer d'une part, par le fait que de nombreux travaux portent sur des alliages modèles d'aluminium quasiment pur et d'autre part, par les différences de méthodes de chargement et de détection de l'hydrogène utilisées. Dans le cas de l'alliage 7046, sa microstructure complexe avec notamment des atomes en solution solide et plusieurs échelles de précipités peut affecter la vitesse de diffusion de l'hydrogène. Toutefois, les ordres de grandeur sont relativement proches.

Ensuite, on observe une évolution en deux étapes du coefficient de diffusion de l'hydrogène avec l'augmentation de la durée de revenu (**Figure III- 27b**) :

- 1/ Une diminution de l'état T4 à l'état T7-5 puis de l'état T7-5 à l'état T7-20
- 2/ Une stabilisation entre l'état T7-20 et l'état T7-48.

Rappelons d'abord que, pour appliquer la seconde loi de Fick, l'une des hypothèses consiste à considérer qu'il n'y a pas de piégeage lors de la diffusion. L'évolution du coefficient de diffusion avec la durée de revenu suggère que l'hydrogène se piège en fait au niveau des particules fines formées pendant le revenu, et qui agissent comme une « barrière » à la diffusion de l'hydrogène. On peut notamment rappeler que Kamoutsi *et al.* [132] ont suggéré le piégeage de l'hydrogène au niveau des précipités durcissants en comparant des mesures de thermodésorption dans un alliage 2024 avant et après maturation. L'absence de changement significatif dans les valeurs de coefficient de diffusion mesurées pour 20 heures et 48 heures de revenu permet même d'aller plus loin et de supposer que c'est plus particulièrement l'écart à la cohérence des précipités qui est un paramètre de premier ordre dans le piégeage de l'hydrogène. En effet, entre les états T7-20 et T7-48, bien que la littérature [35] et les observations du chapitre III-2 ne permettent pas de le confirmer, la coalescence des précipités durcissants doit s'accompagner d'une diminution de leur nombre. On aurait donc pu s'attendre à un piégeage moins important de l'hydrogène dans le

cas du T7-48, en relation avec une diminution du nombre de sites de piégeage. Néanmoins, ce n'est pas le cas. Concernant l'écart à la cohérence des précipités – matrice, ce dernier induit une distorsion élastique du réseau qui augmente localement la solubilité de l'hydrogène [142], les interfaces précipités / matrice pouvant ainsi servir de sites de piégeage de l'hydrogène. Dans le cas des particules les plus grosses, on peut observer une accumulation d'interfaces de dislocations qui constituent également des sites de piégeage potentiels de l'hydrogène [182]. On notera toutefois que cette dernière hypothèse est improbable dans le cas des alliages Al-Zn-Mg compte-tenu de la taille des précipités η' et η . Quoi qu'il en soit, la stabilisation de la valeur du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène entre les états T7-20 et T7-48 pourrait donc résulter d'une compétition entre les effets de la densité de précipités et l'influence de la distorsion élastique du réseau sur le piégeage de l'hydrogène.

Les différences de profondeur de pénétration d'hydrogène mesurées pour les différents états métallurgiques de l'alliage 7046 peuvent également expliquer les quantités globales d'hydrogène mesurées précédemment (**Figure III- 20**). Effectivement, du fait de l'effet barrière des précipités, une plus grande quantité d'hydrogène est localisée sous la surface chargée cathodiquement en début de chargement pour les états revenus. Ainsi, pour des temps courts, dans les états T7-5, T7-20 et T7-48, le gradient de concentration en hydrogène entre la surface chargée et la matière située sous cette surface est plus faible ce qui participe à ralentir la diffusion de l'hydrogène par rapport à l'état T4 dans lequel, au départ, une même quantité d'hydrogène serait introduite mais diffuserait jusqu'à une profondeur plus importante. Cela expliquerait pourquoi, pour des temps plus longs, la pénétration d'hydrogène serait favorisée à l'état T4 par rapport aux états revenus, en adéquation avec le fait qu'expérimentalement, on dose moins d'hydrogène dans les états revenus que dans l'état T4.

Enfin, on peut noter sur la **Figure III- 27a** que la valeur maximale de ΔV , ΔV_{\max} , mesurée à la surface des échantillons varie entre 200 et 400 mV selon l'état métallurgique. La diminution globale de ΔV_{\max} entre les états T4 et T7-5 et entre les états T7-5 et T7-20 est cohérente avec la diminution globale de la quantité d'hydrogène dans le métal lorsque la durée de revenu augmente (**Figure III- 20**). Toutefois, on observe que l'évolution de la valeur de ΔV_{\max} pour les échantillons d'alliage 7046-T7-48 ne suit pas cette même logique, ce qui montre qu'il est difficile d'interpréter la valeur de ΔV_{\max} . Outre l'influence des conditions environnementales discutée précédemment, le potentiel de surface qui est mesuré est relié au travail de sortie des électrons qui dépend également des contraintes internes, des distorsions locales...L'hydrogène est détecté précisément car il génère des distorsions du réseau là où il se piège. Or, comme cela a été discuté précédemment, les distorsions élastiques au voisinage des précipités sont très liées à la nature de ces précipités en relation avec la durée du revenu et il semble donc extrêmement difficile d'établir

une relation unique entre concentration en hydrogène et modification du travail de sortie des électrons applicable à la fois à un alliage qui contient des précipités durcissants et à un alliage qui en est exempt. Bien au contraire, ces résultats suggèrent qu'il n'existe pas de relation triviale entre la valeur de ΔV et la quantité d'hydrogène présente dans le métal.

| Etat métallurgique | Profondeur de pénétration (μm) |
|--------------------|---|
| T4 | 275 ± 15 |
| T7-5 | 220 ± 10 |
| T7-20 | 150 ± 15 |
| T7-48 | 145 ± 10 |

Tableau III- 5 : Récapitulatif des profondeurs de pénétration d'hydrogène après 72 heures de chargement en milieu H_2SO_4 mesurées à partir des profils expérimentaux obtenus au SKPFM sur les différents métallurgiques de l'alliage 7046.

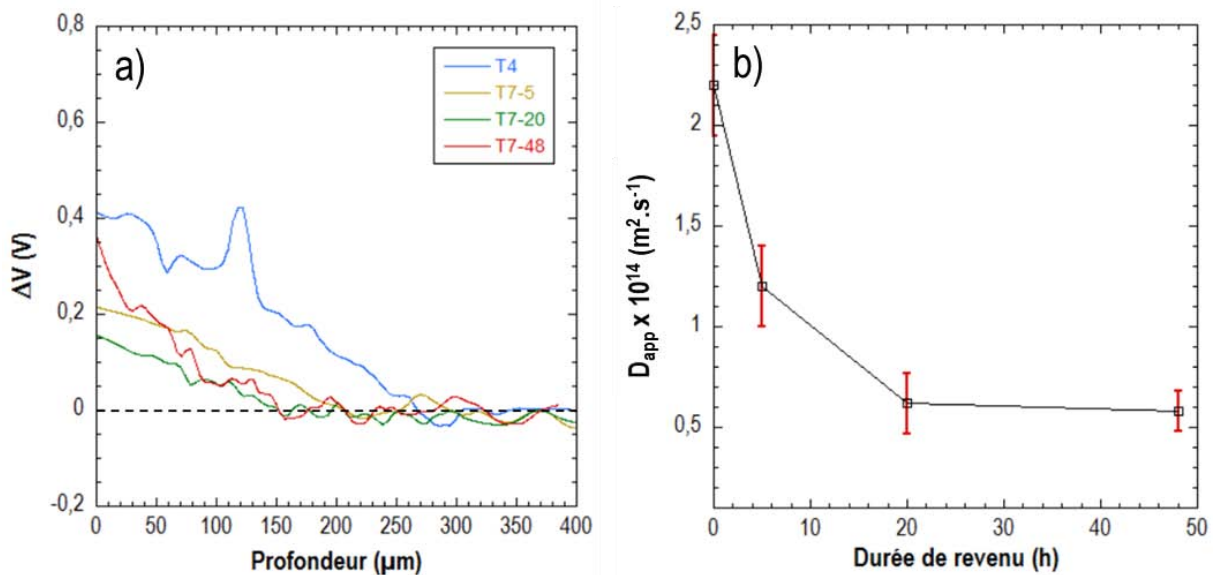


Figure III- 27 : (a) Evolution du potentiel de surface de l'alliage 7046 chargé pendant 72 heures en H en milieu H_2SO_4 en fonction de son état métallurgique et (b) Evolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage 7046 en fonction de son état métallurgique.

III.3.2.2. Influence de l'hydrogène sur l'abatement des propriétés mécaniques

Les résultats présentés dans le paragraphe précédent suggèrent que les précipités η' et η piègent l'hydrogène. Il s'agit maintenant de comparer l'influence du piégeage de l'hydrogène au niveau des différents sites sur l'abatement des propriétés mécaniques discuté dans le chapitre II-3. La **Figure III- 28** montre les faciès de rupture d'éprouvettes rompues en traction à 10^{-3} s^{-1} après 72 heures de chargement en hydrogène en milieu H_2SO_4 . Les observations sont focalisées sur les zones chargées en hydrogène. En premier lieu, on constate sur la **Figure III- 28a**, que l'alliage 7046 à l'état T4 présente des modes de rupture fragile sous la surface chargée en hydrogène, exactement identiques à ceux caractérisés après les essais de CSC du chapitre II-3. On note d'abord une zone de rupture intergranulaire-fragile sous la surface puis, une zone de quasi-clivage. Ces observations sont donc cohérentes avec les observations précédentes et laissent supposer que c'est bien l'hydrogène seul qui conduit à la perte de propriétés mécaniques lors des essais de CSC réalisés sur l'alliage 7046 à l'état T4. Dans le cas de l'alliage 7046 aux états T7-5, T7-20 et T7-48,

les **Figure III- 28b, 28c et 28d** qui leur correspondent respectivement, montrent qu'aucune zone de rupture intergranulaire-fragile n'a pu être observée : la rupture fragile est uniquement transgranulaire.

Ces observations sont cohérentes avec l'effet barrière des précipités durcissants mis en évidence précédemment. En effet, dans le cas où des précipités η' et η se forment dans les grains, l'hydrogène interstitiel présente une forte probabilité d'être piégé à l'interface entre ces précipités et la matrice. Par conséquent, la probabilité que l'hydrogène atteigne et sature les joints de grains est plus faible dans le cas des états revenus. Or, comme cela a été discuté dans le chapitre II-3, le mode de rupture intergranulaire fragile a été attribué à une diminution des contraintes de cohésion intergranulaire induite par une augmentation de la quantité d'hydrogène piégé dans les joints de grains [183,184]. De même, on note que la zone de rupture transgranulaire est plus étendue sur l'alliage 7046-T7-5 (**Figure III- 28b**) par rapport aux états T7-20 et T7-48 (**Figure III- 28c et 28d**, respectivement) ce qui est également cohérent avec le fait que, pour l'alliage revenu pendant 5 heures, les particules η' majoritaires sont principalement cohérentes ou semi-cohérentes avec la matrice contrairement aux précipités η majoritaires pour les états revenus plus longtemps. Les précipités η' à l'état T7-5 sont également plus petits que les précipités η observés pour les états T7-20 et T7-48. On peut donc supposer que la distorsion du réseau induite par les particules η' constitue une aire de piégeage moins énergétique que celle induite par les précipités η . Ce sont donc des pièges moins efficaces ce qui explique la plus forte diffusion de l'hydrogène dans la matière.

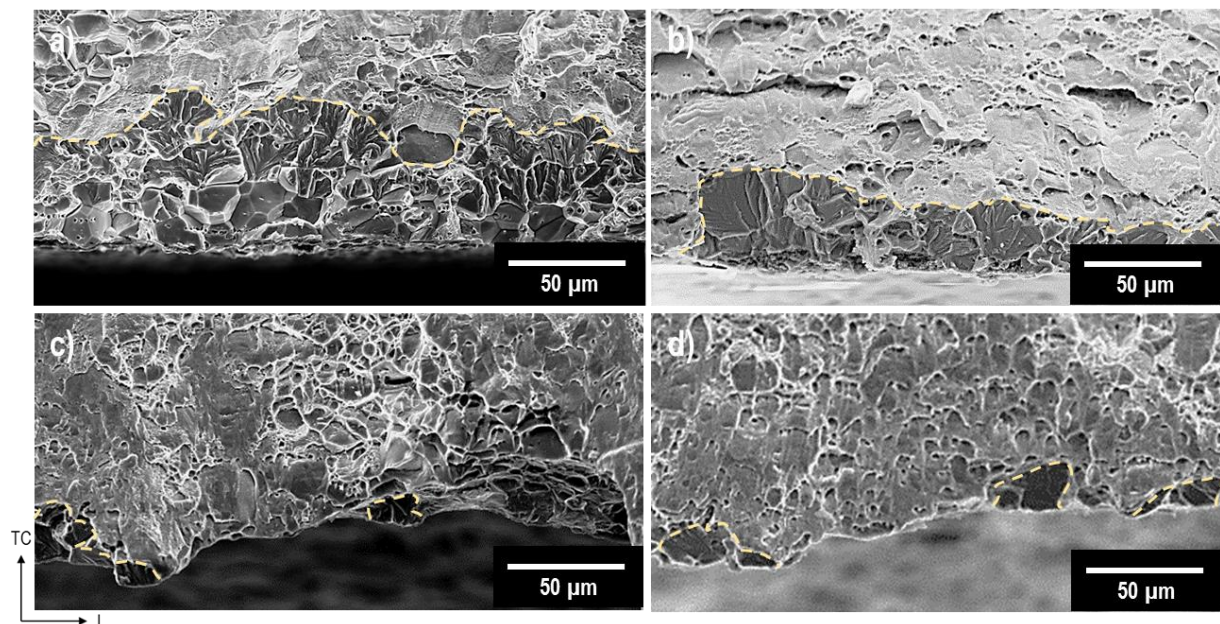


Figure III- 28 : Micrographies MEB des zones chargées en hydrogène **des faciès de rupture de l'alliage 7046 à l'état T4 (a), T7-5 (b), T7-20 (c) et T7-48 (d)**. Les échantillons ont été chargés pendant 72 heures en milieu H_2SO_4 . Les essais de traction ont été réalisés immédiatement après chargement.

Toutefois, les profils tracés au SKPFM (*Figure III- 27a*) suggèrent que l'hydrogène pénètre jusqu'à des profondeurs d'au minimum 140 μm pour 72 heures de chargement et pour les différentes microstructures étudiées. Or, les épaisseurs des zones fragiles mesurées sur les faciès de rupture sont au maximum de 80 μm sur l'alliage à l'état T4. Il semble donc nécessaire de prendre également en compte la quantité d'hydrogène piégé, la saturation des sites de piégeage et également leur nature pour expliquer les résultats.

Pour répondre, au moins en partie, à ces questions, des mesures complémentaires ont été réalisées au SKPFM sur des échantillons qui ont désorbé à l'air du laboratoire jusqu'à 1 mois après avoir été chargés en hydrogène pendant 72 heures. Ces mesures ont uniquement été réalisées sur des échantillons aux états T4 et T7-20 pour comparaison. Pour l'état T4, la *Figure III- 29a* met en évidence une diminution significative de la profondeur de pénétration de l'hydrogène qui passe de 275 ± 15 μm initialement à 65 ± 10 μm après désorption et qui reste ensuite stable même lorsque la durée de désorption est prolongée comme on le verra par la suite. Ce résultat peut s'expliquer par le fait qu'une grande partie de l'hydrogène que l'on détecte immédiatement après le chargement cathodique est principalement de l'hydrogène diffusible : lors d'un maintien à température ambiante, cet hydrogène continue de diffuser dans le matériau et désorbe en partie. On note en effet que la dispersion des points expérimentaux sur le profil SKPFM, qui est de 25 mV en moyenne autour de 0 au cœur de l'échantillon, est de 80 mV en moyenne après désorption. Cela laisse penser que l'hydrogène s'est déplacé dans l'alliage, désorbant pour une partie et se localisant pour le reste au niveau des sites de piégeage disponibles comme les joints de grains : sa distribution dans la matière est donc modifiée,

Au contraire, la *Figure III- 29b* montre qu'à l'état T7-20, de l'hydrogène a été détecté jusqu'à une profondeur de 140 ± 10 μm après désorption soit, approximativement la même qu'immédiatement après le chargement qui, on le rappelle, était de 150 ± 15 μm . Ce constat suggère que la majorité de l'hydrogène qui avait été détecté dans l'état T7-20 était piégée et que peu de désorption a pu avoir lieu, ce qui peut aussi s'expliquer par le grand nombre de sites de piégeage présents qui limitent le déplacement interstitiel de l'hydrogène. Ce résultat est parfaitement cohérent avec les hypothèses faites précédemment et confirme le rôle des précipités fins η' et $\eta\text{-MgZn}_2$ comme sites de piégeage fort de l'hydrogène [132].

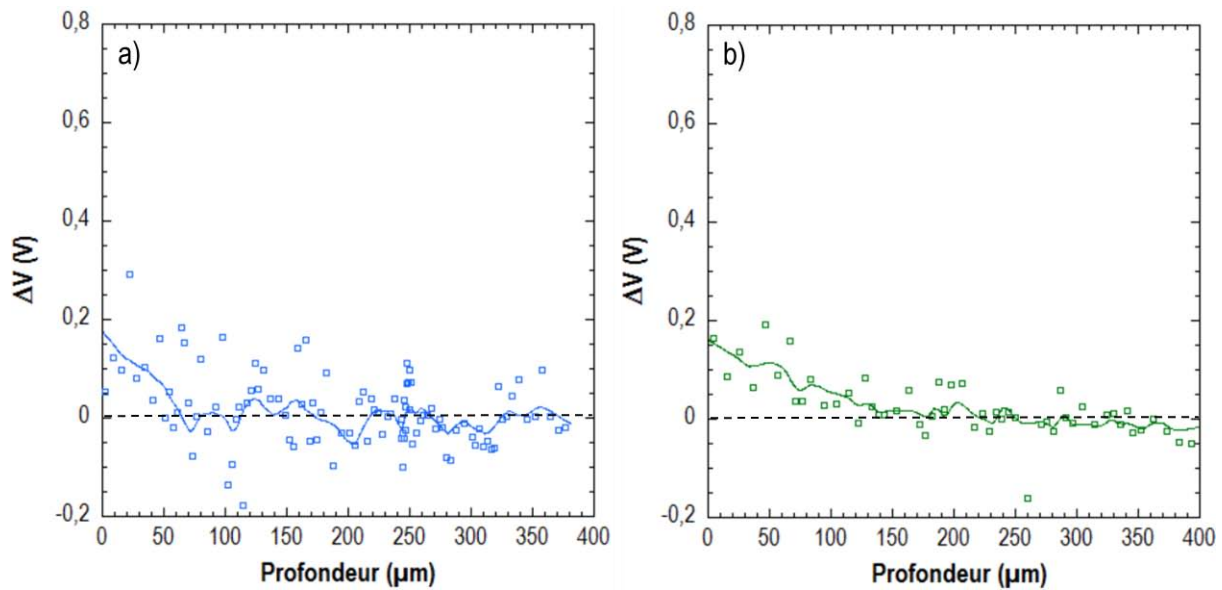


Figure III- 29 : Evolution du potentiel de surface de l'alliage 7046-T4 (a) et T7-20 (b) chargé pendant 72 heures en H en milieu H_2SO_4 et ayant désorbé 1 mois à l'air ambiant.

Un retour sur les faciès de rupture des **Figure III- 28a** et **28c** soulève toutefois la question de l'effet du piégeage de l'hydrogène sur les différents sites en question sur les propriétés mécaniques de l'alliage. En effet, bien que la profondeur de pénétration d'hydrogène piégé dans l'alliage T7-20 soit plus grande que dans l'état T4 après désorption, les conséquences de ce piégeage sur l'endommagement sont beaucoup moins importantes pour le premier. Sur la **Figure III- 28a**, on a pu mesurer pour l'alliage 7046-T4 une zone de rupture fragile homogène qui s'étend entre 60 et 70 μm de profondeur sur les échantillons rompus en traction immédiatement après le chargement cathodique, ce qui correspond à la profondeur rémanente de pénétration de l'hydrogène mesurée au SKPFM après désorption. Ces résultats montrent clairement que seul l'hydrogène piégé a une influence sur la perte de propriétés mécaniques de l'alliage à l'état T4, ou du moins qu'il en est la principale cause. Dans le cas de l'état T4, le principal site de piégeage fort correspond aux joints de grains, ce qui explique la rupture intergranulaire. Ainsi, l'hydrogène piégé aux joints de grains dans l'alliage 7046 a un effet très négatif sur les propriétés mécaniques et la durabilité du matériau. Néanmoins, tout l'hydrogène piégé n'a pas un effet conséquent sur l'abaissement des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 puisque, lorsque cet élément est piégé au niveau des précipités durcissants, les conséquences sur les faciès de rupture sont à peine visibles. On observe, pour les échantillons revenus, des zones de rupture transgranulaire (**Figure III- 28c**) mais sur des épaisseurs faibles, et dans tous les cas bien plus faibles que l'épaisseur totale de la zone sur laquelle l'hydrogène est piégé aux interfaces matrice / précipités durcissants. Ainsi, l'hydrogène piégé au niveau des précipités durcissants semble moins néfaste pour la durabilité de l'alliage que celui piégé aux joints de grains. Pour expliquer les rares zones de rupture transgranulaire observées dans le cas de l'état T7-20, il faut considérer que l'hydrogène qui est piégé dans le champ de contrainte élastique autour des précipités durcissants aurait seulement

un effet sur les interactions entre dislocations et conduirait à une fragilisation locale, dans les zones où il est présent en grande quantité. D'autres mécanismes sont alors en jeu. On peut imaginer un mécanisme comme celui proposé par Yamada *et al.* [185] qui explique la perte de ductilité dans un alliage d'aluminium 7075 sollicité en fatigue par la localisation de l'hydrogène autour des précipités intermétalliques grossiers. La principale conséquence est la localisation accrue de la déformation plastique autour de ces derniers qui mène à une rupture précoce. Ici, à une plus petite échelle, l'hydrogène piégé autour des précipités durcissants pourrait avoir le même effet. Etant entendu que le glissement dévié des dislocations est inhibé par la présence d'hydrogène [136,138], la déformation plastique se trouverait localisée dans certains plans préférentiels ce qui expliquerait la rupture transgranulaire fragile.

Finalement, en complément et dans un souci de répétabilité, des essais similaires ont été réalisés sur l'alliage 7046-T4 chargé cathodiquement pendant 24 heures et maintenu à l'air pendant des durées variables afin de valider les observations précédentes. On constate sur la **Figure III- 30** que la profondeur affectée par l'hydrogène diminue lorsque la durée de désorption augmente et qu'elle se stabilise à $40 \pm 10 \mu\text{m}$ après 1 mois de désorption. Comme précédemment, on peut en conclure qu'un chargement de 24 heures induit un piégeage de l'hydrogène aux joints de grains sur une profondeur de $40 \mu\text{m}$ environ, le surplus d'hydrogène détecté immédiatement après chargement correspondant à de l'hydrogène interstitiel. La **Figure III- 31** montre que, sur les faciès de rupture obtenus pour une éprouvette soumise à un essai de traction immédiatement après chargement, la profondeur moyenne des zones de rupture fragile est de $45 \mu\text{m}$. On vérifie donc ici les conclusions proposées suite à l'étude réalisée sur l'alliage chargé en hydrogène pour une durée de 72 heures.

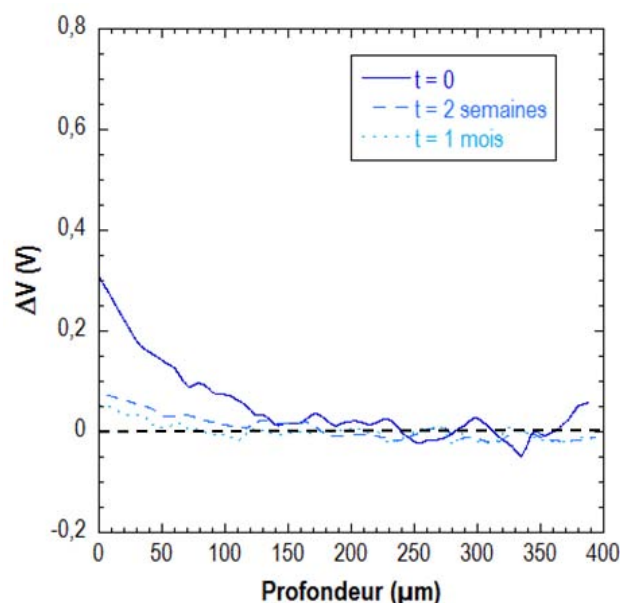


Figure III- 30 : Evolution des profils SKPFM obtenus après différentes durées de désorption sur l'alliage 7046-T4 chargé cathodiquement pendant 24 heures.

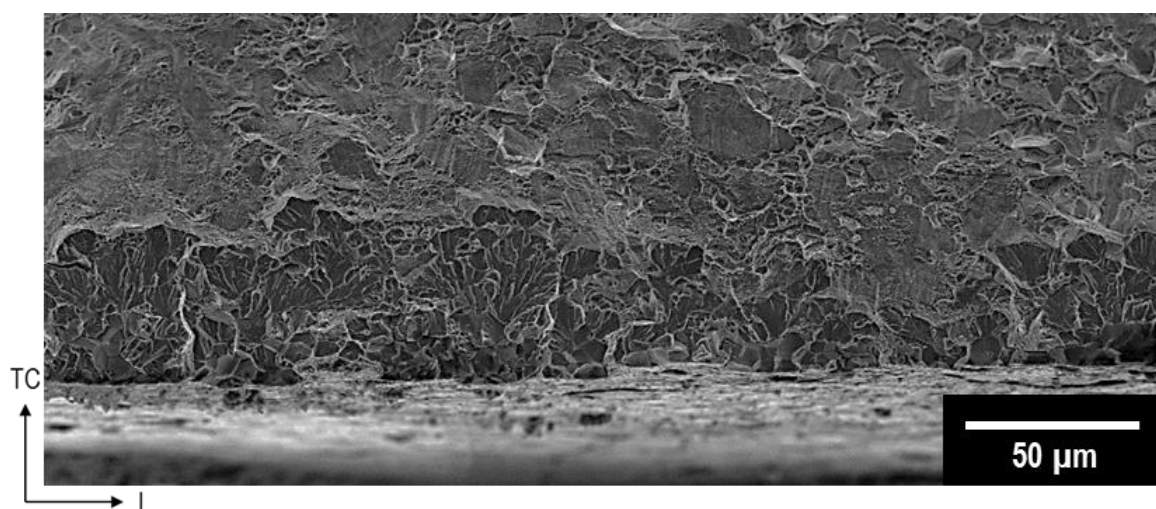


Figure III- 31 : Micrographie MEB du faciès de rupture de l'alliage 7046-T4 chargé en hydrogène pendant 24 heures et rompu en traction à 10^{-3} s^{-1} immédiatement après chargement.

III.3.2.3. Conclusions intermédiaires

Les travaux menés dans cette première étude ont permis en premier lieu de montrer la pertinence des mesures réalisées au SKPFM pour évaluer la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans les alliages d'aluminium. Toutefois, le lien entre la présence d'hydrogène et l'évolution du potentiel de surface reste à éclaircir, et on peut également noter que cette méthode seule ne permet pas de distinguer l'hydrogène piégé de l'hydrogène diffusible. Pour cela, il est nécessaire de comparer des microstructures bien choisies afin de mettre en évidence le rôle des différents sites microstructuraux sur le piégeage de l'hydrogène et de coupler les mesures avec des essais de désorption.

Ensuite, on a également pu mettre en évidence le piégeage de l'hydrogène par les précipités durcissants, même s'il est entendu qu'un traitement de revenu induit d'autres modifications métallurgiques que l'état de précipitation, comme par exemple des changements dans la teneur en éléments d'alliage en solution solide qui peuvent aussi affecter les coefficients de diffusion. En effet, une diminution du coefficient de diffusion a été mesurée entre l'état non revenu et les états revenus. Plus en détail, le fait que le coefficient de diffusion soit plus faible à l'état T7-20 qu'à l'état T7-5 et qu'il soit identique pour les états T7-20 et T7-48 suggère que l'un des paramètres de premier ordre qui gouverne le piégeage de l'hydrogène au niveau de ces particules est la distorsion élastique induite par l'écart à la cohérence des précipités[142].

Enfin, le couplage des profils expérimentaux obtenus au SKPFM avec l'analyse de l'endommagement de l'alliage dans les différents états métallurgiques étudiés a permis de mettre en évidence le rôle prépondérant de l'hydrogène piégé au niveau des joints de grains sur l'abatement des propriétés mécaniques. L'hydrogène diffusible quant à lui ne semble pas avoir d'effet significatif. De même, dans les alliages traités thermiquement, les précipités durcissants

qui piègent l'hydrogène agissent comme une barrière à la diffusion de ce dernier. En conséquence, les joints de grains sont « protégés » et la déformation est localisée dans les grains. L'hydrogène piégé influe sur la localisation de la déformation plastique et conduit à une rupture transgranulaire fragile sans toutefois générer d'endommagement aussi conséquent que dans l'état mis en solution et non revenu.

Les résultats obtenus sont en accord avec les hypothèses émises dans la partie précédente quant aux mécanismes de CSC qui sont en jeu dans l'alliage 7046. Plus particulièrement, le rôle prépondérant de l'hydrogène est confirmé par l'analyse des faciès de rupture après chargement par voie cathodique qui sont similaires à ceux observés sur l'alliage sollicité en CSC en milieu NaCl.

III.3.3. Interactions hydrogène – dislocations

Les résultats présentés dans le chapitre II-3 ainsi que de nombreux résultats de la littérature suggèrent que l'hydrogène interagit avec les dislocations [107,117,129,131,132,136,138] selon deux types d'actions réciproques :

- En premier lieu, de nombreuses études suggèrent que l'hydrogène abaisse les forces d'interaction entre dislocations elles-mêmes et entre les dislocations et les éventuels obstacles microstructuraux [133,134,186]. C'est notamment sur cet effet que repose une partie du mécanisme HELP.
- Ensuite, l'hydrogène est également susceptible de se piéger au niveau des dislocations qui constituent des sites de piégeage réversibles reconnus [109,132]. Ce piégeage peut notamment affecter le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans l'alliage, comme cela a notamment été discuté par Young et Scully [109], et donc également la sensibilité à la FPH de l'alliage. A contrario, il apparaît également que les réseaux de dislocations peuvent constituer des courts-circuits de diffusion, au même titre que les joints de grains [110].

Dans le cadre de cette étude, c'est au second type d'interactions que nous nous sommes intéressés en distinguant le transport de l'hydrogène, étudié à travers des essais de traction lente, et le piégeage mis en évidence par des essais menés sur des échantillons pré-déformés comme décrits dans le chapitre III-2. Cette façon de procéder est classiquement utilisée pour mettre en évidence le piégeage de l'hydrogène au niveau des dislocations [110,132,143].

III.3.3.1. Influence de la vitesse de déformation sur la pénétration de l'hydrogène

III.3.3.1.a. Comportement sans hydrogène

Dans cette première partie, l'objectif est de déterminer l'influence de la vitesse de déformation de l'alliage sur sa sensibilité à la FPH. Classiquement, de nombreuses études

approchent le comportement en CSC des alliages d'aluminium de la série 7000 par des essais de traction lente en milieu corrosif afin d'étudier le couplage entre l'application d'une contrainte mécanique et l'exposition au milieu corrosif [53,93,112]. Dans le chapitre II-3, il a été choisi d'appliquer une contrainte constante pendant l'exposition au milieu corrosif ; les essais sont arrêtés avant la rupture de l'éprouvette qui est ensuite soumise à un essai de traction à l'air. Les principaux résultats sont que l'application d'une contrainte uniaxiale constante ne modifie pas le comportement en corrosion de l'alliage 7046 et que l'abatement des propriétés mécaniques mesuré lors d'une sollicitation en CSC dans le milieu considéré dans ces conditions est principalement attribué à la diffusion et au piégeage de l'hydrogène. Ici, l'objectif est d'appréhender la contribution des dislocations mobiles à l'endommagement en CSC de l'alliage 7046. Pour cela, des échantillons chargés en hydrogène par des expositions au milieu corrosif ont été rompus à l'air à des vitesses de déformation imposées de 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} et 10^{-6} s⁻¹. Le comportement de l'alliage à l'état de référence a été comparé à celui de l'état revenu T7-20 afin également de pouvoir discuter des interactions couplées hydrogène-dislocations-précipités durcissants. C'est également pour cette raison qu'il a été décidé de travailler sur des échantillons fragilisés par l'hydrogène par exposition en milieu NaCl 0,6 M : lors des chargements artificiels, par voie cathodique, les quantités d'hydrogène introduites sont faibles dans l'état T7-20 et ne permettent pas de visualiser un endommagement suffisamment conséquent pour être analysé.

Cela étant précisé, avant toute chose, le comportement mécanique de l'alliage 7046 sain a été étudié pour les différentes vitesses de sollicitation testées dans ces travaux. La **Figure III- 32** offre une comparaison des courbes de traction de l'alliage aux états T4 et T7-20 tracées pour différentes vitesses de déformation. On constate pour les deux états que le comportement de l'alliage n'est influencé ni dans le domaine élastique ni en terme d'écrouissage lorsque la vitesse de traction diminue. Seul l'allongement à rupture est affecté, diminuant à mesure que la vitesse de déformation diminue, ce qui avait également été constaté par N. Ben Ali sur un alliage AA7108 [112] et attribué à un effet de vitesse.

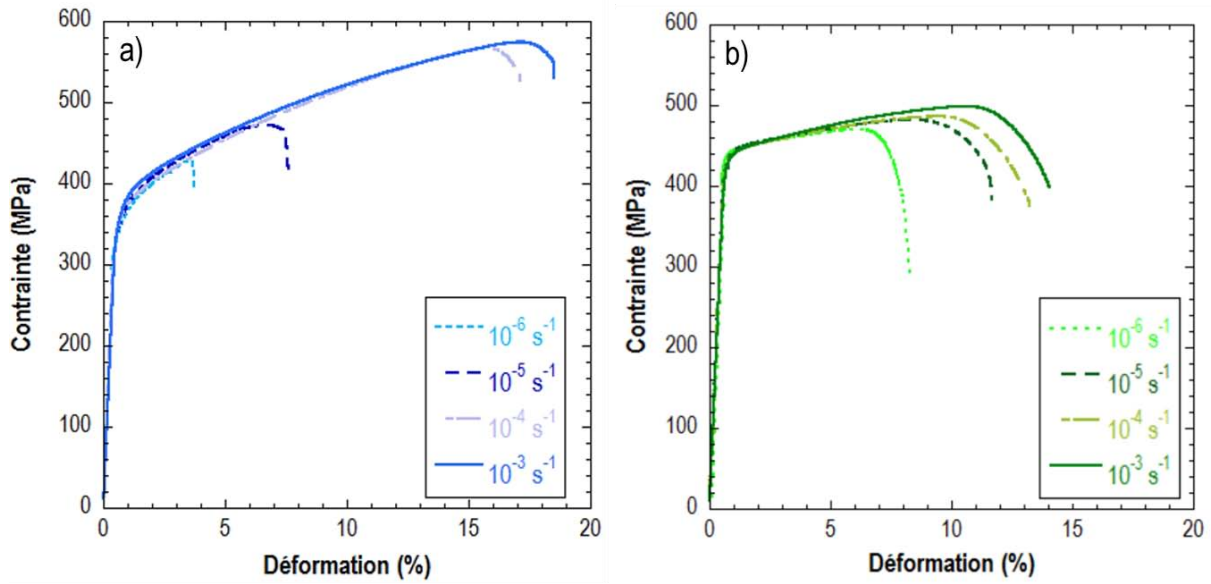


Figure III- 32 : Evolution des courbes de traction de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) en fonction de la vitesse de déformation appliquée.

Pour comparer le comportement des deux états métallurgiques, un indice de sensibilité à la vitesse de déformation, I_{vd} , a été défini en comparant l'abattement d'allongement à rupture entre un échantillon sollicité à une vitesse de déformation de 10^{-x} s^{-1} , avec $x=3, 4, 5$ ou 6 , et un échantillon sollicité à 10^{-3} s^{-1} , selon la formule suivante :

$$I_{vd}(10^{-x}) = \frac{A\%_{\text{échantillon sain}}(10^{-x}) - A\%_{\text{échantillon sain}}(10^{-3})}{A\%_{\text{échantillon sain}}(10^{-3})}$$

La **Figure III- 33** montre que, pour les plus faibles vitesses de déformation testées, une baisse de 75 % de l'allongement à rupture peut être atteinte pour l'état T4 et de 30 % pour l'état T7-20. Il apparaît donc que l'état revenu est moins sensible à ces effets de vitesse.

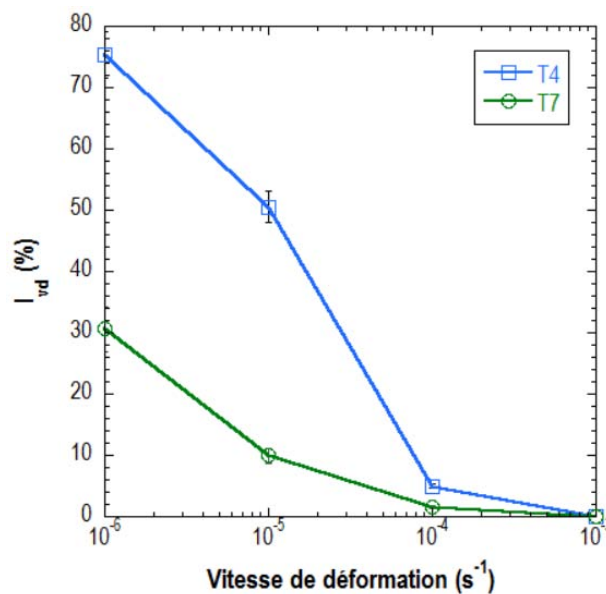
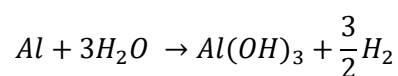


Figure III- 33 : Evolution de l'indice de sensibilité à la vitesse de déformation pour l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20.

Pour expliquer les différences mesurées entre les deux états, il est toutefois nécessaire de comprendre l'origine de cet abattement des propriétés mécaniques. Pour cela, les faciès de rupture correspondants ont été observés. La **Figure III- 34**, relative à l'état T7-20, met en évidence une modification des modes de rupture localisée sur les bords des éprouvettes pour une éprouvette déformée à faible vitesse de déformation par comparaison à ce qui est observé à 10^{-3} s^{-1} . Ainsi, la **Figure III- 34c** qui constitue un agrandissement d'une zone de rupture fragile sur l'alliage rompu à l'air à une vitesse de 10^{-6} s^{-1} présente une séquence identique à celle observée après les essais de CSC : on observe une zone de rupture intergranulaire-fragile sur le bord le plus extérieur, entourée par une zone de rupture transgranulaire-fragile qui fait la transition avec le mode de rupture transgranulaire-ductile qui caractérise l'alliage sain. Ces observations sont d'autant plus surprenantes que le mode de rupture intergranulaire n'avait, jusqu'alors, jamais été observé sur l'alliage à l'état T7-20. Une analyse des fissures à la surface des éprouvettes (**Figure III- 34d**) confirme ces observations : les zones de rupture présentent un caractère intergranulaire, contrairement à ce qui avait été mis en évidence dans le chapitre II-3. A l'état T4, un comportement similaire est observé, avec une profondeur de zone fragile cependant plus importante (**Figure III- 35a**), ce qui est cohérent avec l'abattement plus important de l'allongement à rupture mesuré. De même, des zones de rupture fragile intergranulaire (**Figure III- 35b**) et transgranulaire (**Figure III- 35c**) ont été observées.

De telles observations sont communes sur les alliages d'aluminium sollicités en fatigue [185] en lien avec l'humidité relative de l'air [21,86,108,187]. Par exemple, Bobby Kannan *et al.* ont étudié l'influence de l'humidité relative de l'air du laboratoire sur le comportement en traction lente d'un alliage d'aluminium 7010 [87]. Une première étude menée sur un alliage 7010 sur-revenu avait en effet montré une diminution de l'allongement à rupture lorsque la vitesse de sollicitation en traction diminuait [188]. Des essais à 10^{-5} et 10^{-6} s^{-1} ont donc été réalisés à l'air et dans de la glycérine, montrant une diminution de l'allongement à rupture dans le premier cas mais pas dans le second, ce qui permet de conclure que l'air ne peut pas être considéré comme un environnement inerte pour les alliages d'aluminium de la série 7000.

Comme cela a été discuté dans l'état de l'art, il apparaît que, sous certaines conditions d'exposition, l'hydrogène peut s'adsorber à la surface des alliages d'aluminium en environnement gazeux humide. Dans le cas présent, la principale réaction qui permet la création de dihydrogène gazeux à la surface de l'alliage est la formation de la couche passive à l'air :



L'humidité relative de l'air constitue donc un premier point expliquant la sensibilisation de l'alliage mais n'explique pas pourquoi cet endommagement ne se révèle qu'à faible vitesse de

déformation. D'autres auteurs ont suggéré que la diffusion de l'hydrogène jusqu'aux joints de grains et le long des joints de grains est accélérée par la présence de dislocations qui augmentent la sensibilité à la FPH et la sensibilisation des joints de grains [189].

Des travaux plus récents ont été menés sur l'influence de la sollicitation mécanique appliquée sur le transport de l'hydrogène dans un acier à hautes caractéristiques mécaniques. Des échantillons pré-entaillés ont été chargés en hydrogène par voie cathodique puis testés en traction à vitesse standard ($\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) et à faible vitesse de déformation ($\sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). La sensibilité à l'hydrogène a alors été évaluée sur la base de l'augmentation de la quantité locale d'hydrogène diffusible. Il a été montré que l'alliage est plus sensible lorsque la vitesse de sollicitation diminue, ce qui a été attribué à de plus fortes interactions entre l'hydrogène et les dislocations, permises par la faible vitesse de ces dernières [190].

Lors de ce type d'exposition, l'hydrogène est d'abord absorbé dans les premiers sites interstitiels situés sous la surface exposée à l'air. En perturbant l'organisation du réseau, il peut alors assister la création de dislocations au voisinage des surfaces libres des échantillons, comme le suggère le mécanisme AIDE [129]. En revanche, sur des échantillons non hydrogénés, lors de la rupture ductile classique, les dislocations sont essentiellement émises depuis le volume du matériau. En outre, les travaux d'El-Amoush et *al.* [115] menés sur un alliage 7075-T6 ont montré que l'introduction d'hydrogène dans l'alliage conduisait à une augmentation de la dureté sous la surface et que la profondeur de la zone durcie augmentait avec l'augmentation de la durée de chargement. Des observations microstructurales réalisées au MET ont permis de conclure que ce durcissement était dû à une augmentation des densités de dislocations [191].

Ainsi, lors d'une déformation à l'air du matériau, il semble possible que l'hydrogène se lie plus facilement avec les dislocations nouvellement créées et qui ensuite se déplaceraient dans l'alliage du fait de la sollicitation mécanique continue, drainant l'hydrogène plus en profondeur. Ce dernier point ne peut être cependant assuré que si l'hydrogène peut suivre le déplacement des dislocations, ce qui suggère qu'une vitesse de sollicitation suffisamment faible doit être appliquée pour permettre le transport de l'hydrogène par les dislocations. Cela permettrait d'expliquer pourquoi aucun effet n'est visible pour des vitesses appliquées de 10^{-3} et 10^{-4} s^{-1} . Il ressort donc que le couplage entre l'exposition à une source d'hydrogène renouvelée en continu et la sollicitation mécanique permettrait le transport de l'hydrogène dans le matériau, expliquant l'endommagement observé lors d'un essai de traction à l'air.

Comment expliquer alors les différences observées entre l'état de référence et l'état T7-20 ? Lors du drainage de l'hydrogène, le déplacement des dislocations depuis la surface libre se trouve rapidement limité par les premiers joints de grains dans lesquels l'hydrogène peut se

piéger. Plus la quantité d'hydrogène piégée dans un joint de grain augmente et plus l'énergie potentielle de piégeage de ce dernier diminue, jusqu'à ce que le joint de grains, saturé en hydrogène, devienne « invisible » pour cet élément qui continue à être drainé depuis la surface. L'hydrogène peut alors pénétrer plus en profondeur, et répéter un schéma identique dans les joints de grains suivants. Dans un tel mécanisme, on comprend donc bien que la mobilité des dislocations est un paramètre du 1^{er} ordre. Cela explique simplement la meilleure tenue de l'état T7-20. Effectivement, les particules fines qui se sont formées lors du traitement de revenu constituent des obstacles au mouvement des dislocations d'une part et peuvent, d'autre part, également piéger une partie de l'hydrogène que les dislocations drainent. Ce double effet expliquerait la profondeur des zones fragiles, bien plus étendues à l'état T4 qu'à l'état T7-20 pour une même vitesse de déformation.

Enfin, il faut également rappeler qu'il est souvent suggéré que l'hydrogène réduit les énergies d'interaction entre dislocations. Par conséquent, ces dernières pourraient s'accumuler en plus grand nombre au niveau des joints de grains et ainsi augmenter la contrainte exercée localement entre deux grains. Ceci pourrait alors favoriser la création de nouvelles dislocations dans le grain adjacent à celui qui contient de l'hydrogène. Le mécanisme serait ainsi entretenu. Il s'agirait plus précisément d'un mécanisme par propagation de fissure assistée par l'environnement, justifiant également pourquoi le phénomène n'est pas visible à une vitesse de 10^{-3} s^{-1} , la rupture mécanique survenant trop rapidement.

Compte-tenu des précédentes observations, il a été jugé intéressant de doser la quantité d'hydrogène ayant pénétré dans l'alliage au cours des essais de traction lente. Pour cela, et pour éviter qu'une partie de cet hydrogène ne s'échappe de l'alliage lors de la rupture finale, des essais interrompus ont été réalisés. Des éprouvettes ont été sollicitées à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} jusqu'à 80%Rp_{0,2} puis à une vitesse de 10^{-6} s^{-1} jusqu'à 1 % de déformation dans le domaine plastique. La sollicitation mécanique a ensuite été interrompue ; les fûts des éprouvettes ainsi préparés ont été coupés et la quantité d'hydrogène qu'ils contenaient a ensuite été mesurée par dosage global par fusion. Il en ressort que, pour l'état T4, la quantité d'hydrogène est de $16,8 \pm 1$ ppm massiques (7 ± 1 ppm massiques initialement) et pour l'état T7-20, de 16 ± 3 ppm massiques (9 ± 1 ppm massiques initialement) après la sollicitation, ce qui permet de confirmer qu'il y a effectivement un enrichissement en hydrogène pendant la sollicitation de l'alliage en traction lente exposé à l'air ambiant. Il est par ailleurs intéressant de noter que les quantités d'hydrogène absorbées dans l'alliage sont sensiblement les mêmes pour les deux états métallurgiques, tandis que l'état T7-20 est moins fragilisé que l'état T4. Cela suggère que, pour de mêmes quantités d'hydrogène insérées, l'alliage à l'état revenu est moins sensible à la FPH, ce qui est cohérent avec les explications proposées précédemment. Cela confirme le rôle important des phases

durcissantes formées au cours du revenu, ces précipités pouvant également servir de sites de piégeage pour l'hydrogène lors des interactions précipités-dislocations.

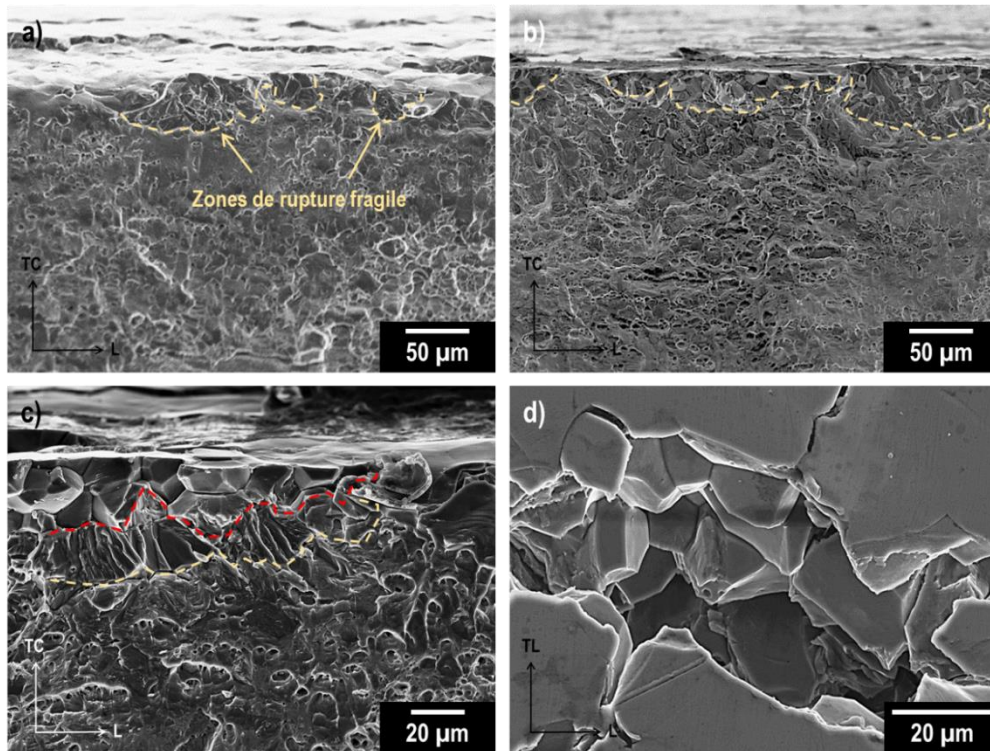


Figure III- 34 : Micrographies MEB des faciès de rupture de l'alliage 7046-T7-20 après traction à l'air à 10^{-5} s^{-1} (a) et à 10^{-6} s^{-1} (b et c). La micrographie d) met en évidence une fissure formée à la surface d'une éprouvette rompue à 10^{-6} s^{-1} à l'air.

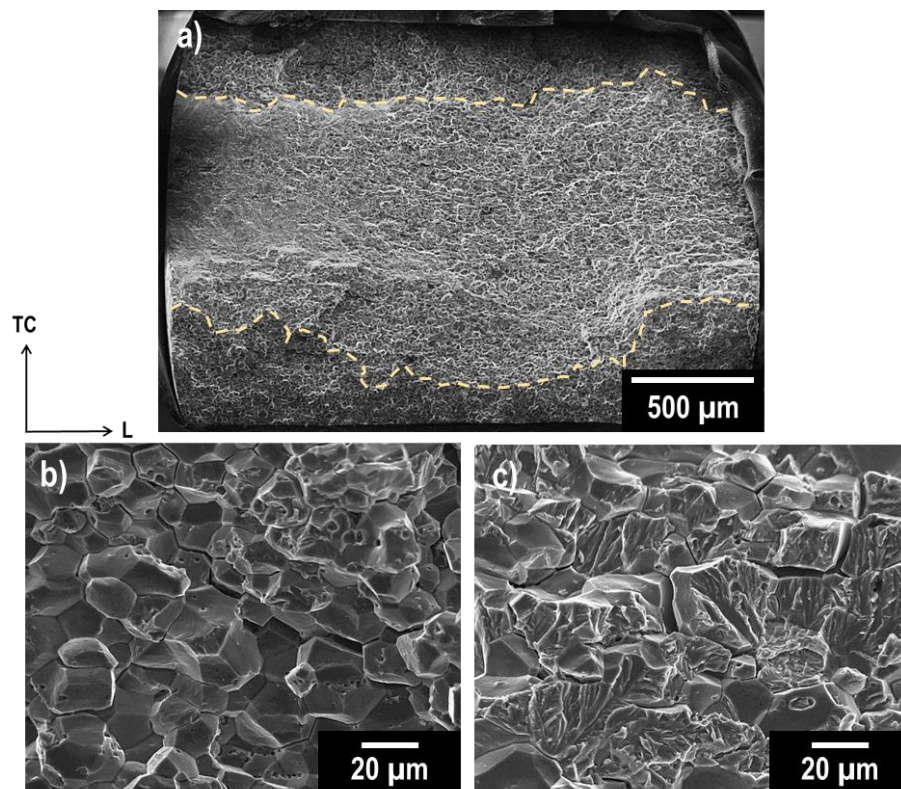


Figure III- 35 : Micrographies MEB des faciès de rupture de l'alliage 7046-T4 après traction à l'air à 10^{-6} s^{-1} (a). Les micrographies b) et c) offrent des agrandissements des zones de rupture fragile.

Enfin, afin de savoir si l'évolution des propriétés mécaniques est uniquement due à l'environnement, des essais complémentaires ont été réalisés sous un vide relatif de 10^{-5} mbar comme décrit dans le chapitre III-1. La **Figure III- 36** permet une comparaison des courbes de traction à l'air et sous vide pour des échantillons sollicités à 10^{-3} s^{-1} et des courbes tracées sous vide à 10^{-6} s^{-1} . En premier lieu, on note une légère différence sur les mesures de déformation et de contrainte qui peuvent s'expliquer par la méthode de mesure employée, par extensomètre laser dans le cas de ces essais en comparaison avec les essais précédents. Cela étant précisé, ces courbes suggèrent que pour les deux états métallurgiques, quelle que soit la vitesse de sollicitation imposée, le comportement de l'alliage en traction est inchangé lorsque les essais sont réalisés sous vide. Ces résultats permettent donc de confirmer l'influence de l'humidité de l'air ambiant sur l'abatement des propriétés mécaniques mesuré lors des essais de traction lente.

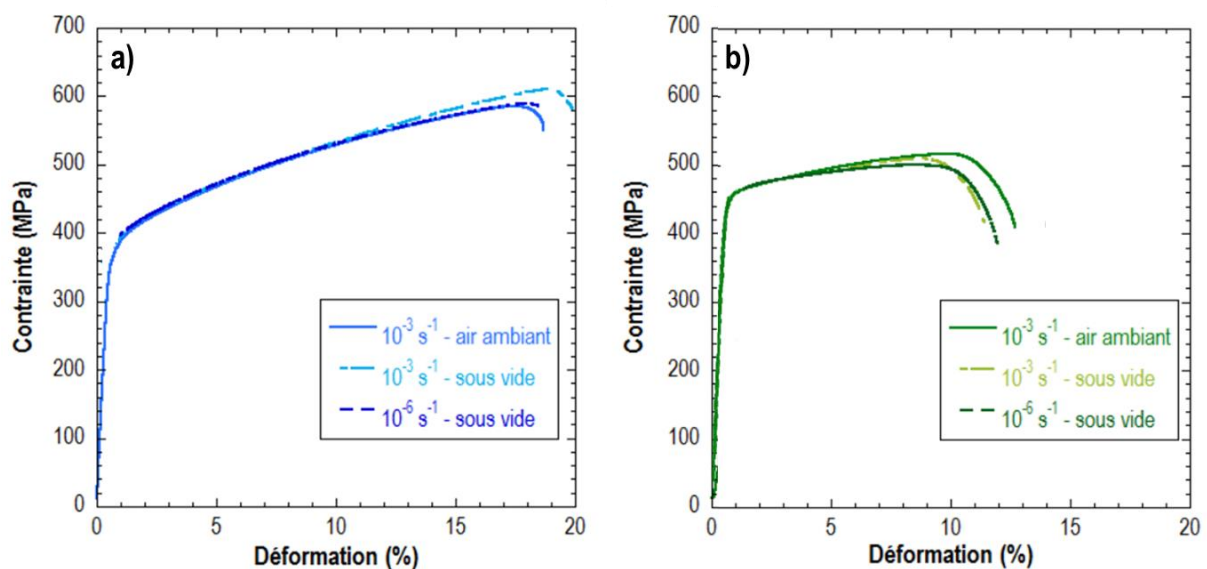


Figure III- 36 : Comparaison des courbes de traction de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) à l'air et sous vide tracées à des vitesses de déformation de 10^{-3} et 10^{-6} s^{-1} .

Les faciès de rupture de l'alliage ont également été observés après les essais de traction lente sous vide. La **Figure III- 37** dans son ensemble montre que pour les deux états métallurgiques, les faciès de ruptures ne présentent pas de zone de rupture fragile après rupture à 10^{-6} s^{-1} , contrairement aux observations après rupture à l'air ambiant. Pour l'état T7-20, les **Figure III- 37e** et **37f** mettent en évidence un faciès de rupture similaire à ceux observés après traction à l'air à 10^{-3} s^{-1} avec un mode de rupture ductile à cupules. Dans le cas de l'état T4, le même constat peut être fait sur les **Figure III- 37a** et **37d**, avec un mode de rupture principalement intergranulaire-ductile. Toutefois, certaines zones, près des bords des faciès de rupture présentent des modes de rupture différents qui sont visibles sur les **Figure III- 37b** et **37c**. On y observe en effet des zones de rupture où la ductilité est exacerbée : la rupture intergranulaire-ductile est remplacée par de des zones de rupture ductile transgranulaires caractérisées par de larges cupules dont la taille est comparable à celle des cupules observées sur

les faciès de l'alliage à l'état T7-20. Ces observations peuvent s'expliquer par la possible désorption de l'hydrogène pendant le maintien sous vide. On rappelle que les essais débutent après un maintien de 12 heures dans l'enceinte afin d'assurer le vide, et les essais se poursuivent pendant 60 heures. Pendant cette période assez longue, il est donc envisageable que l'hydrogène résiduel présent dans l'alliage désorbe en partie ce qui expliquerait le comportement plus ductile observé pour l'alliage à l'état T4.

Pour répondre à ces interrogations, la quantité globale d'hydrogène contenue dans l'alliage a été dosée après des essais de désorption sous vide. Pour cela, des échantillons de 7046-T4 ont été maintenus pendant 72 heures dans une chambre de volume équivalent à celui de la cellule d'essais sous vide sous une pression de 1.10^{-5} mbar. Une quantité d'hydrogène de $5 \pm 0,5$ ppm massique a alors été mesurée dans ces échantillons (contre 7 ± 1 ppm massiques dans l'alliage sain). La différence, bien que très faible, s'est avérée répétable (sur 5 mesures) ce qui laisse supposer que de l'hydrogène a désorbé lors du maintien sous vide et que les hypothèses précédentes sont valides.

Au vu de ces résultats, il est également possible que l'hydrogène résiduel, contenu dans la tôle de référence, puisse expliquer en partie le mode de rupture intergranulaire – ductile observé. Cet hydrogène, s'il est localisé au niveau des joints de grains, pourrait abaisser les contraintes de cohésion intergranulaire et expliquer en partie la sensibilité intrinsèque des joints de grains.

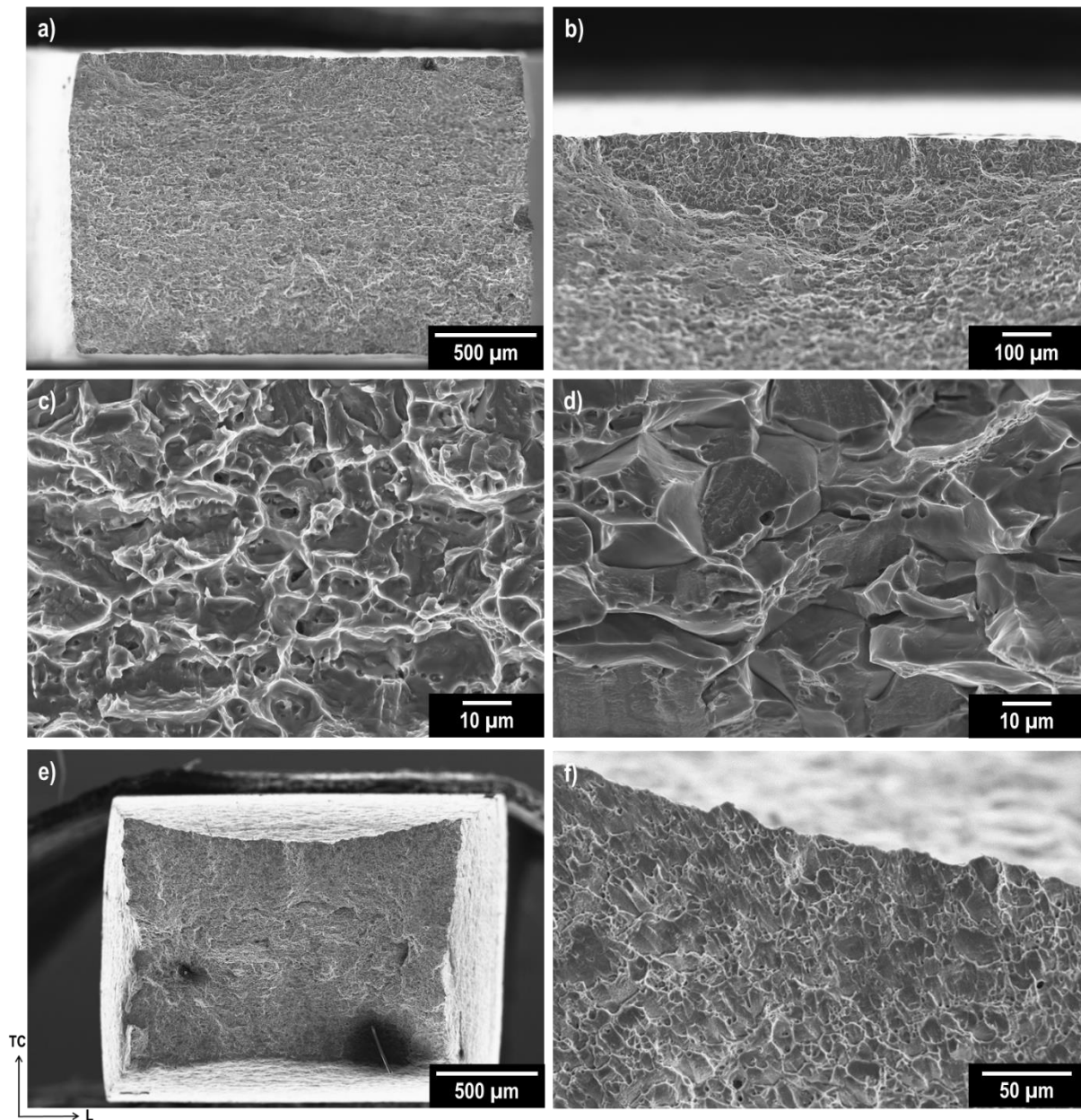


Figure III- 37 : Micrographies MEB des faciès de rupture de l'alliage 7046 rompu en traction sous vide à 10^{-6} s^{-1} : a), b), c) et d) pour l'état T4 et e) et f) pour l'état T7-20.

III.3.3.1.b. Comportement après exposition au milieu corrosif

Les précédents résultats ont montré que l'air n'est pas un milieu inerte pour l'alliage d'aluminium 7046 lorsqu'il est sollicité en traction lente. Il s'agira donc d'intégrer cette donnée pour expliquer les résultats des essais de traction lente réalisés à l'air sur des éprouvettes pré-chargées en hydrogène lors d'un maintien sans contrainte appliquée dans NaCl 0,6 M. Les éprouvettes à l'état T4 ont été exposées au milieu NaCl pendant une durée de 1 heure, celles à l'état T7-20 pendant une durée de 72 heures afin de générer, dans les deux cas, des quantités d'hydrogène suffisantes pour visualiser un endommagement.

La **Figure III- 38** met en évidence un abattement des propriétés mécaniques sur les échantillons chargés en hydrogène pour des vitesses de sollicitation de 10^{-3} et de 10^{-6} s^{-1} . On constate, comme dans les cas précédents, pour les deux états métallurgiques, une diminution de l'allongement à rupture uniquement, cet abattement ne semblant pas significativement affecté par la diminution de la vitesse de déformation.

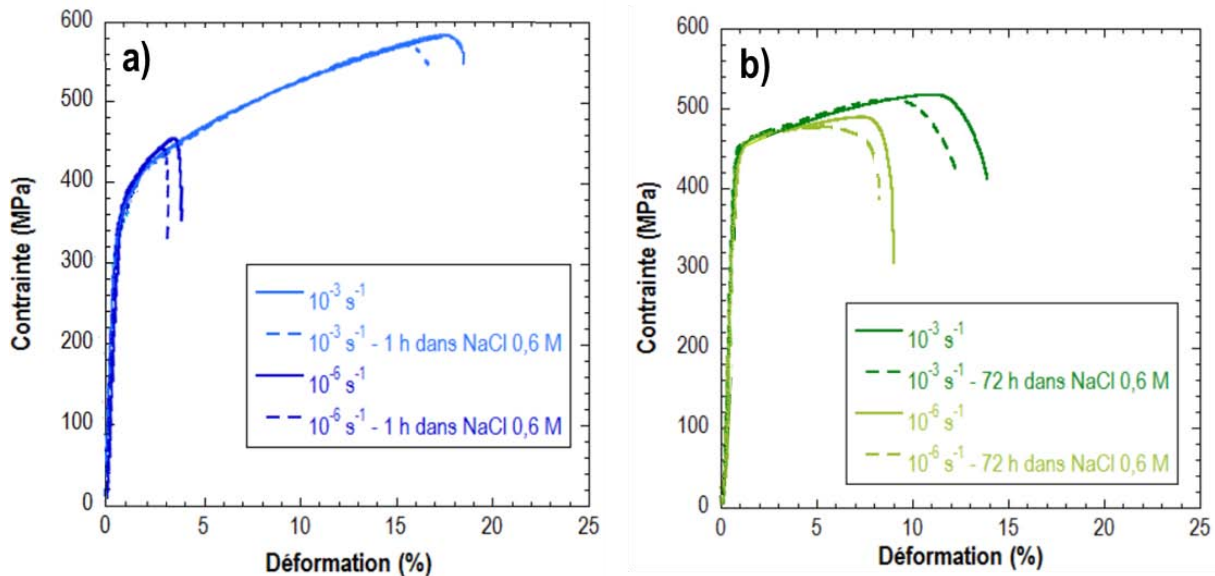


Figure III- 38 : **Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage 7046-T4 (a) et T7-20 (b) avec et sans hydrogène (pré-exposition au milieu NaCl) en fonction de la vitesse de déformation. Essais de traction réalisés à l'air.**

Il est toutefois complexe d'évaluer l'impact de la vitesse de déformation dans ce cas précis puisqu'il faut également prendre en considération l'abattement des propriétés induit par l'absorption d'hydrogène depuis l'air ambiant pendant l'essai de traction, comme démontré précédemment. Il est donc nécessaire de définir un indice qui prendrait en compte cet effet. Pour cela, un nouvel indice de sensibilité à la corrosion a été défini, prenant en compte la différence d'allongement à rupture entre un échantillon sain et un échantillon corrodé, tous deux sollicités à une vitesse de déformation donnée à l'air. Cet écart a été ramené à l'allongement à rupture de l'alliage sollicité à la même vitesse mais sous vide, milieu qui sert de référence pour cette étude. L'indice I_{sc} est donc défini comme suit :

$$I_{sc}(10^{-x}) = \frac{A\%_{\text{échantillon sain-rompu à l'air}}(10^{-x}) - A\%_{\text{échantillon corrodé-rompu à l'air}}(10^{-x})}{A\%_{\text{échantillon sain-rompu sous vide}}(10^{-x})}$$

Il faut cependant préciser que la validité de cet indice suppose que l'absorption d'hydrogène est exactement la même lorsque la surface exposée à l'air pendant la sollicitation lente est polie miroir (premiers essais décrits pour des échantillons sains) et lorsqu'elle est oxydée (en raison de la pré-exposition au milieu NaCl), ce qui constitue une hypothèse forte. Effectivement, comme cela a pu être discuté dans la première partie du manuscrit, la surface des alliages d'aluminium est très réactive à l'air puisqu'elle constitue une discontinuité du réseau

cristallin : les atomes en extrême surface tendent à réagir avec l'environnement extérieur pour stabiliser leurs liaisons vacantes. En milieu corrosif, une partie de la surface a pu réagir et une couche d'hydroxyde d'aluminium s'est certainement formée à la surface de l'alliage : il paraît donc peu probable que la réactivité de cette surface lors de l'essai de traction à l'air soit la même que celle de l'alliage non pré-immergé. Cependant, il a été jugé intéressant de considérer cet indice en première approche, d'autant plus que deux faits tendent à montrer qu'il n'est pas complètement déraisonnable :

- l'application d'une contrainte croissante doit permettre la rupture locale de la couche d'hydroxyde a priori présente en surface sur les échantillons pré-exposés, ce qui limiterait son action barrière par rapport à l'air du laboratoire.
- Lors de ces essais, il a pu être observé que la fissure se propage progressivement depuis la surface jusqu'au cœur de l'alliage. Lorsque la fissure s'ouvre, le métal nu est donc en contact direct avec le milieu extérieur et les phénomènes d'adsorption et d'absorption d'hydrogène depuis l'air ambiant peuvent avoir lieu de la même façon que dans les alliages non pré-corrodés.

La **Figure III- 39** qui traduit l'évolution de cet indice en fonction de la vitesse de déformation pour les deux états métallurgiques suggère que la vitesse de déformation n'a pas d'influence sur l'abattement des propriétés mécaniques induit par l'exposition au milieu corrosif. Ce résultat peut s'expliquer en faisant référence aux conclusions du paragraphe III.3.2 : effectivement, une partie de l'hydrogène qui pénètre dans le matériau lors de la pré-exposition au milieu NaCl est piégé au niveau de sites microstructuraux, a priori au niveau des joints de grains principalement dans le cas de l'état T4 et au niveau des précipités fins dans le cas du T7-20. Cette population d'hydrogène ne peut pas interagir avec les dislocations. La seule population d'hydrogène qui peut être transportée plus profondément est donc l'hydrogène interstitiel. Or, les mesures réalisées au SKPFM ont en effet montré qu'une grande partie de l'hydrogène détecté est diffusible à l'air ambiant, cet hydrogène dans le réseau pouvant donc être potentiellement transporté par les dislocations vers des sites microstructuraux plus critiques au sens de la sensibilité à la FPH de l'alliage. Toutefois, le résultat obtenu semble montrer le contraire. Trois hypothèses peuvent expliquer cela :

- Il est possible que certaines conditions soient nécessaires pour permettre à l'hydrogène de se « lier » avec les dislocations. Dans le cas particulier des essais de traction lente réalisés à l'air, les dislocations seraient en partie générées dans les zones de forte concentration en hydrogène : il est alors possible que le piégeage de l'hydrogène survienne lors de la création des dislocations qui peuvent ensuite le drainer.

- Par ailleurs, les quantités d'hydrogène introduites depuis l'air ambiant sont tellement conséquentes que l'influence de l'hydrogène pré-introduit peut, en comparaison, s'avérer négligeable sur l'abatement des propriétés mécaniques.
- Enfin, il est également possible que les hypothèses faites pour définir l'indice de sensibilité soient trop fortes.

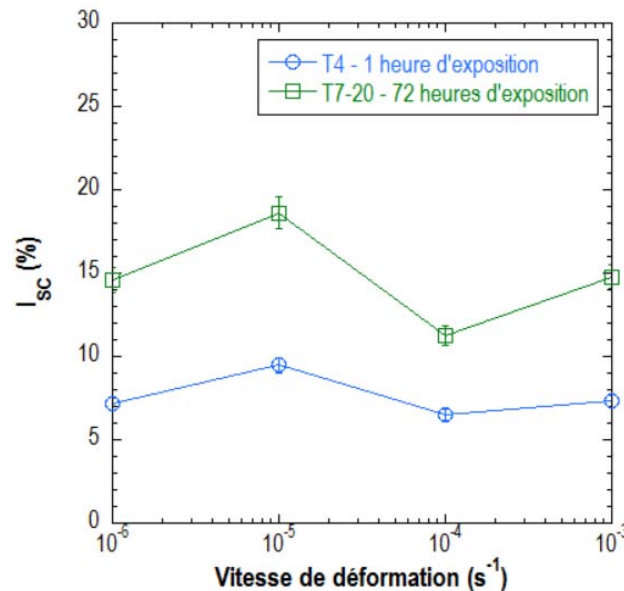


Figure III- 39 : Evolution de l'indice de sensibilité à la CSC pour les alliages 7046-T4 et T7-20 soumis à un essai de traction à l'air après respectivement 1 heure et 72 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M.

L'ensemble de ces résultats fait donc ressortir la complexité de la problématique traitée. Malgré cela, les essais de traction lente à l'air ont permis de démontrer le possible transport de l'hydrogène par les dislocations, ce qui laisse supposer un effet de la contrainte sur la sensibilité à la FPH, qui n'a pas pu être mis en exergue dans le chapitre II-3. Cependant, il est intéressant de rappeler que, lors des essais de CSC, l'alliage était maintenu sous contrainte dans le domaine élastique, qui a priori n'implique pas la mobilité des dislocations. De récents travaux réalisés sur plusieurs nuances d'aciers martensitiques ont montré qu'une sollicitation dans le domaine élastique (et micro-plastique) n'entraîne pas de modification du coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein du matériau [142]. Ceci dit, le fait qu'aucune influence de la contrainte n'ait pu être mise en évidence dans le chapitre II-3 est malgré tout à prendre avec du recul : il est tout à fait envisageable que, même lors d'une sollicitation dans le domaine élastique, des zones de plasticité localisées (au niveau d'une entaille par exemple, d'une hétérogénéité de surface due à la mise en forme...) favorisent effectivement la pénétration d'hydrogène.

Il reste donc finalement que le transport de l'hydrogène a pu être discuté mais que la question du piégeage de cet élément mérite encore d'être posée. Les travaux de la littérature portant sur les interactions H-dislocations laissent tous supposer un double rôle des dislocations qui peuvent constituer des pièges à hydrogène comme des courts-circuits de diffusion

[110,111,192]. Leur influence sur la sensibilité à la FPH peut être directement liée à ces effets : il s'agit donc, dans les paragraphes qui suivent, de discuter ce point en évaluant l'influence des dislocations sur la diffusion de l'hydrogène, et donc indirectement la faculté qu'ont les dislocations à piéger l'hydrogène.

III.3.3.2. Influence de l'écrouissage sur la diffusion de l'hydrogène

Pour répondre aux questions soulevées précédemment, une campagne d'essais a été réalisée pour évaluer l'influence des dislocations sur la sensibilité à la FPH de l'alliage. Pour cela, deux critères ont été pris en compte : l'abattement des propriétés mécaniques induit par la présence d'hydrogène et l'évolution du coefficient de diffusion. Les essais qui suivent ont tous été réalisés sur l'alliage 7046 préalablement écroui, comme cela a été détaillé dans le chapitre III-2, à 3 (T4-3), 5 (T4-5) et 7 (T4-7) % de déformation.

III.3.3.2.a. Influence de l'écrouissage sur la tenue en FPH

La sensibilité à l'hydrogène de l'alliage 7046 écroui a été évaluée sur la base de la perte de propriétés mécaniques d'éprouvettes pré-exposées pendant 24 heures en milieu NaCl 0,6 M. L'objectif est de vérifier si une modification du comportement est observée pour justifier une étude plus poussée. Comme dans le cas précédent, le choix des expositions en milieu corrosif a été fait afin de rendre l'endommagement plus facile à visualiser. La **Figure III- 40** offre une comparaison des faciès de rupture de l'alliage 7046 aux différents états pré-écrouis qui ont été corrodés et rompus en traction à 10^{-3} s^{-1} à l'air. Ces micrographies sont centrées sur les zones de rupture fragiles les plus conséquentes : on observe en effet que les bords exposés au milieu corrosif sont caractérisés par de la rupture inter- et transgranulaire fragile selon le même schéma que celui décrit dans le chapitre II-3. Cependant, si pour l'état T4 de référence (**Figure III- 40a**) et pour l'état T4-3 (**Figure III- 40b**), l'endommagement est comparable, celui-ci est sensiblement moins étendu pour les états T4-5 (**Figure III- 40c**) et T4-7 (**Figure III- 40d**).

L'étude menée dans le chapitre III-2 sur le comportement en corrosion des échantillons pré-écrouis (paragraphe III.2.1.3) suggère que les différences observées ne sont pas dues à une modification du comportement en corrosion. Une explication probable serait la diminution de la profondeur de pénétration de l'hydrogène provoquée par le piégeage de cet élément au niveau des dislocations fixes générées pendant le pré-écrouissage. Dans les mêmes conditions d'écrouissage, Kamoutsi *et al.* [132] ont notamment observé par des mesures de thermodésorption sur un alliage 2024, une augmentation de la quantité d'hydrogène piégé au niveau des dislocations en lien avec l'augmentation de l'écrouissage. De même Itoh et Saitoh [110,111] ont chacun démontré par autoradiographie du tritium une accumulation d'hydrogène au niveau des dislocations dans un aluminium haute pureté.

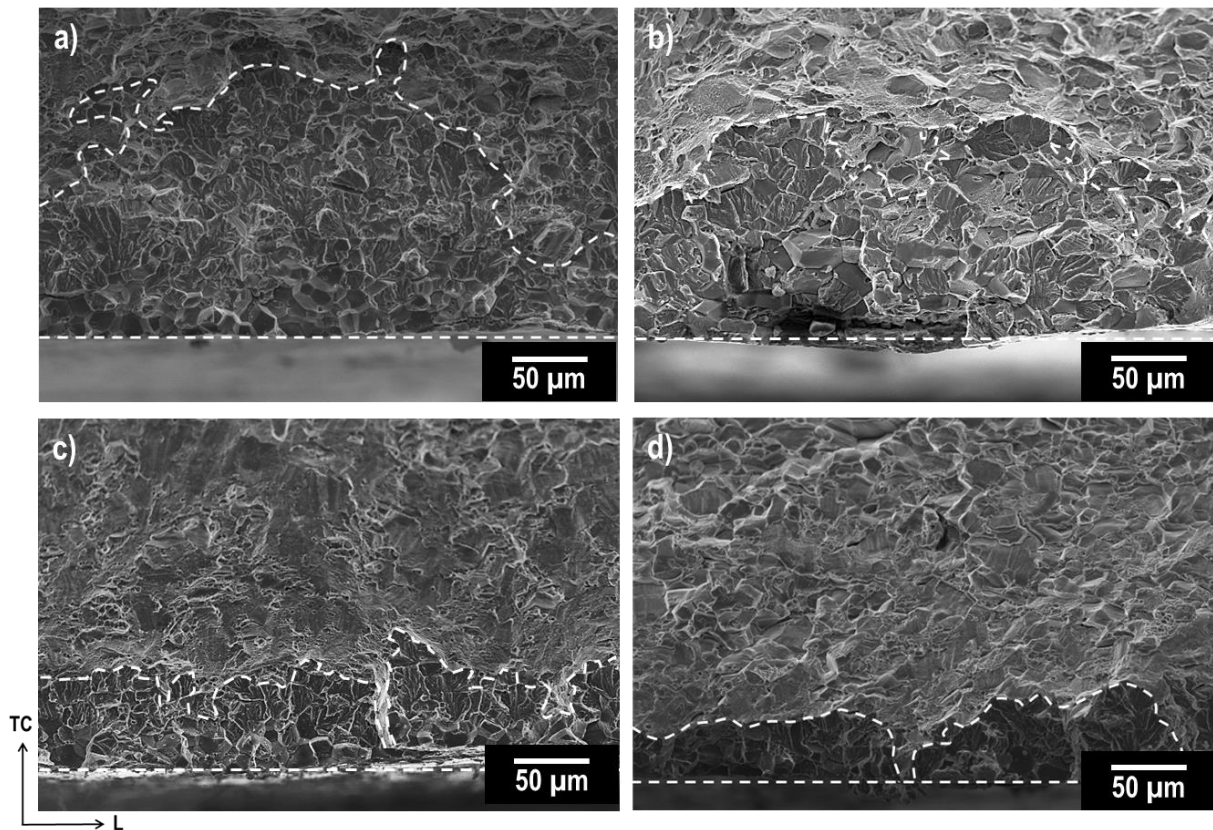


Figure III- 40 : **Fractographies des bords de l'alliage 7046 T4 (a), T4-3 (b), T4-5 (c) et T4-7 (d) après exposition en milieu NaCl 0,6 M pendant 24 heures puis rupture en traction à l'air à 10^{-3} s^{-1} . Les lignes blanches en pointillés délimitent les zones de rupture fragile.**

A partir de ces observations, l'évolution de l'abattement des propriétés mécaniques a été évaluée en relation avec l'évolution des zones de rupture fragile sur les éprouvettes. En premier lieu, la **Figure III- 41** met en évidence une plus faible sensibilité à la FPH de l'alliage d'aluminium 7046-T4 à partir d'une déformation de 5 %. En effet, on note un allongement à rupture moyen d'environ 17,5 % pour les états T4-5 et T4-7, proche de celui d'un alliage sain, contrairement à l'échantillon non pré-écroui et à l'échantillon T4-3, pour lesquels la perte de propriétés mécaniques est plus importante. Par ailleurs, ces mesures sont en adéquation avec la diminution de la fraction surfacique que représentent les zones de rupture fragile dans le cas des états T4-5 et T4-7. Une analyse plus détaillée (**Figure III- 41**) permet également de constater que le ratio rupture intergranulaire / rupture transgranulaire est plus faible pour les états T4-5 et T4-7. Cette observation peut trouver plusieurs explications :

- Tout d'abord le fait qu'une quantité d'hydrogène plus faible a pu pénétrer dans le matériau. En effet, comme dans le cas des éprouvettes traitées thermiquement, le piégeage de l'hydrogène sous la surface, ici par les dislocations liées au pré-écrouissage, conduit à une diminution du gradient de concentration entre l'hydrogène du milieu et l'hydrogène sous la surface. Il en découle une diminution de la quantité d'hydrogène qu'il est possible de piéger. Toutefois, aucun dosage n'a pu être réalisé sur ces échantillons, ce qui ne permet pas de confirmer cette hypothèse.

- La seconde possibilité est que l'hydrogène qui a pu pénétrer dans le matériau ait cependant pénétré moins profondément dans l'alliage, ralenti par la présence des dislocations.

Les deux hypothèses conduisent à une même conséquence : celle que la probabilité de saturation des joints de grains est plus faible. Il en découle donc une plus faible proportion de rupture intergranulaire fragile. Notons par ailleurs qu'une fois piégé au niveau des dislocations, l'hydrogène favorise le glissement planaire des dislocations et ainsi la rupture transgranulaire [138].

Cependant, si globalement la comparaison des faciès de rupture et des propriétés mécaniques des différents états écrouis conduit à des conclusions intéressantes, on constate que peu de différences sont visibles entre les états T4 et T4-3 et entre les états T4-5 et T4-7. Comme cela a été discuté dans le chapitre II-3, l'analyse seule des surfaces de rupture, même si elle permet une première approche, ne constitue pas un indicateur suffisant de la fragilisation. D'une part, parce que la fragilisation est globale : l'hydrogène a pu pénétrer sur tout le fût de l'éprouvette exposée au milieu corrosif tandis que l'on n'a accès ici qu'à la zone de rupture et d'autre part, parce qu'aucun lien strict n'a pu être établi entre la FPH et la profondeur de l'endommagement observé. Par conséquent, une étude à une échelle plus fine, semblable à celle menée sur les échantillons traités thermiquement, a été menée sur des échantillons chargés en hydrogène par polarisation en milieu acide sulfurique.

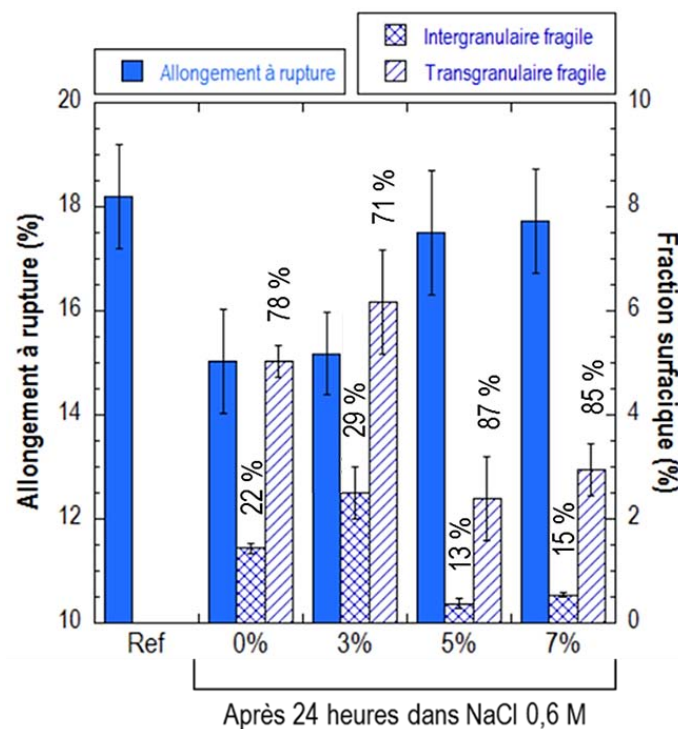


Figure III- 41 : Evolution de l'allongement à rupture et de la fraction surfacique des zones de rupture intergranulaires et transgranulaires fragiles de l'alliage 7046 non pré-écroui et pré-écroui à 3, 5 et 7% de déformation après 24 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M. Les pourcentages indiqués offrent une comparaison des proportions de zones intergranulaire et transgranulaire. L'abattement des propriétés mécaniques est à comparer à l'allongement à rupture de l'alliage sain, présenté comme référence.

III.3.3.2.b. Discussion : influence des dislocations sur la diffusion de l'hydrogène

Pour aller plus loin dans la compréhension des interactions hydrogène-dislocations, chacun des états écrouis de l'alliage a été chargé en hydrogène en milieu H_2SO_4 pendant 72 heures puis la profondeur de pénétration de l'hydrogène a été évaluée par des mesures au SKPFM. La **Figure III- 42** , qui regroupe l'ensemble de ces mesures, met en évidence une diminution de la profondeur de pénétration de l'hydrogène, certes moins significative que dans le cas des échantillons traités thermiquement, mais tout de même notable lorsque le taux de pré-écrouissage augmente. Ce résultat confirme les hypothèses précédentes qui suggéraient que l'hydrogène pénétrait moins profondément dans les états écrouis. L'effet du piégeage au niveau des dislocations semble cependant moins efficace qu'au niveau des précipités durcissants, ce qui est cohérent avec les travaux de Scully *et al.* [109] qui laissent supposer qu'une grande quantité de dislocations est nécessaire pour entraîner des conséquences sur le coefficient de diffusion apparent dans les alliages d'aluminium. Les valeurs des coefficients de diffusion calculés sont résumées dans le **Tableau III- 6**.

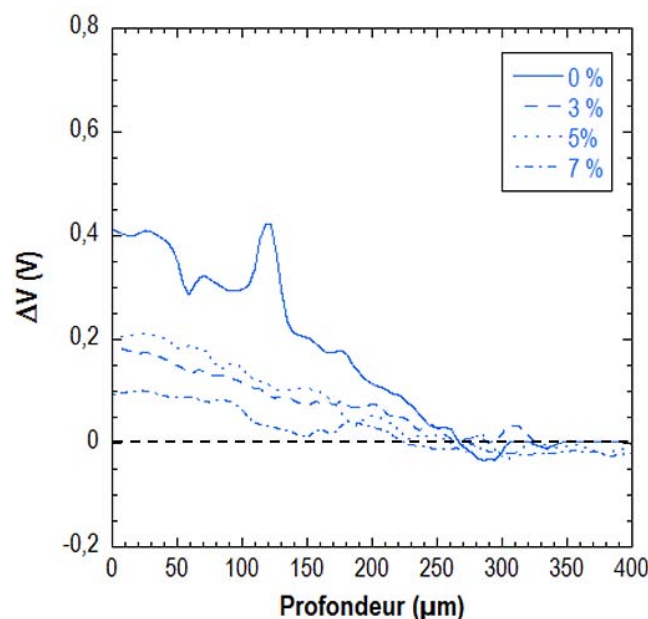


Figure III- 42 : **Profils de potentiel de surface obtenus au SKPFM sur l'alliage 7046 écroui à 0, 3, 5 et 7 % de déformation.**

| Pré-écrouissage (%) | Profondeur de pénétration (μm) | D_{app} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) |
|---------------------|--------------------------------|--|
| 0 | 275 ± 15 | $(2,2 \pm 0,25).10^{-14}$ |
| 3 | 240 ± 10 | $(1,75 \pm 0,15).10^{-14}$ |
| 5 | 220 ± 10 | $(1,5 \pm 0,1).10^{-14}$ |
| 7 | 210 ± 15 | $(1,35 \pm 0,15).10^{-14}$ |

Tableau III- 6 : **Récapitulatif des données de profondeur et de coefficients de diffusion apparents calculés pour les différents pourcentages de déformation appliqués.**

Pendant l'étape de pré-déformation, l'écrouissage se traduit par une évolution des densités de dislocations ainsi que de leur agencement qui dépend entre autres du réseau cristallin,

de la taille des grains, de la vitesse de déformation, etc. Dans le chapitre III-2, les tailles de cristallites et les microdéformations relatives à chacun des taux d'écrouissage ont été déterminées afin de remonter à une mesure des densités de dislocations. Il paraît important d'estimer ces densités compte-tenu des résultats observés par Kamoutsi *et al.* [132]. Ces derniers ont en effet observé, sur un alliage d'aluminium 2024, une augmentation de la quantité d'hydrogène piégé au niveau des dislocations jusqu'à 6 % de déformation ; au-delà, la quantité d'hydrogène diminue ce qui a été attribué à une diminution des densités de dislocations. Adachi *et al.* [170], ont notamment montré que les densités de dislocations connaissent une évolution en 4 stades discutée dans le paragraphe III.2.2.2.

La **Figure III- 43** permet donc de confirmer l'existence d'une relation entre le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage 7046 et les densités de dislocations. Cette relation est du type :

$$D_{app} = \frac{1}{C_1 + C_2 \rho}$$

Où ρ représente la densité de dislocations, C_1 et C_2 étant des constantes. Cette loi est cohérente avec les travaux de Young et Scully [109]. En faisant l'hypothèse que le nombre de sites interstitiels est très grand devant le nombre de sites de piégeage, que la quantité d'hydrogène dans l'alliage est très petite devant le nombre de sites interstitiels et que le taux d'occupation des sites de piégeage est quasiment nul, le coefficient de diffusion apparent peut s'écrire sous la forme suivante :

$$D_{app} = \frac{D_{réseau}}{1 + \sum \frac{N_{piège}}{N_{réseau}} \exp\left(\frac{E_b}{RT}\right)}$$

Avec, D_{app} , le coefficient de diffusion apparent, calculé à partir des profils obtenus en SKPFM, $D_{réseau}$, le coefficient de diffusion dans le réseau ne contenant pas d'obstacle, $N_{piège}$, le nombre de sites de piégeage d'une nature donnée (dislocations, joints de grains...), $N_{réseau}$, le nombre de sites interstitiels et E_b , l'énergie de liaison relative à un site de piégeage de nature donnée. Les travaux de Frank *et al.* [193] décrivent de la même façon la diffusion de l'oxygène dans des alliages de niobium.

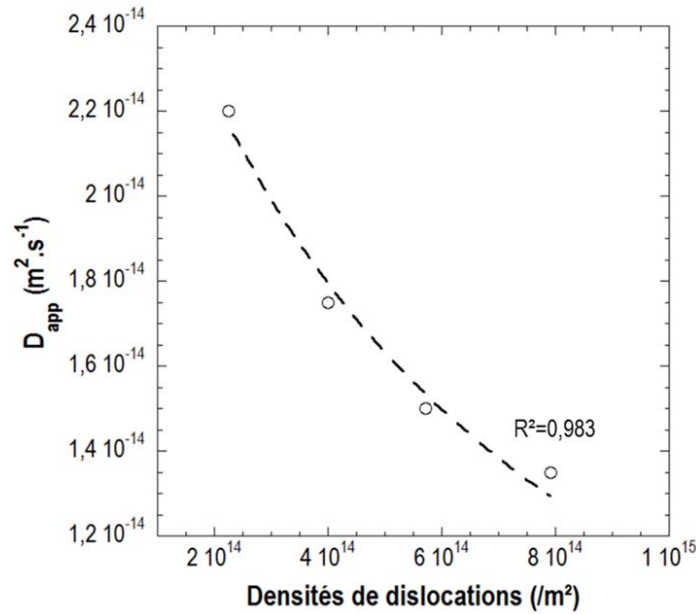


Figure III- 43 : Evolution du coefficient de diffusion de l'aluminium en relation avec la densité de dislocations dans l'alliage 7046-T4.

Dans le cadre de l'étude actuelle, pour appliquer cette équation, un certain nombre d'hypothèses sont toutefois nécessaires. Il faut d'abord considérer que le coefficient de diffusion dans le réseau est le même pour chacun des quatre états écrouis, ce qui n'est pas assuré puisque l'écrouissage conduit à une augmentation de la densité de dislocations qui peuvent entraîner une distorsion du réseau et donc modifier la diffusivité de l'hydrogène. Ensuite, la seconde hypothèse consiste à considérer que seules les densités de dislocations ont été modifiées au cours de l'écrouissage, donc que les joints de grains, les précipités et les lacunes sont en proportions similaires. Si pour les précipités, l'hypothèse semble correcte, ce n'est pas le cas pour les joints de grains : lors de la déformation, il est possible d'envisager une évolution des caractéristiques de certaines interfaces. De la même façon, l'hypothèse est discutable pour les lacunes qui peuvent être créées, notamment du fait des interactions entre dislocations survenant pendant l'écrouissage [194–196]. Au-delà de toutes ces hypothèses, il serait donc intéressant de remonter à une valeur du coefficient C_2 afin de déterminer s'il est possible de remonter à des valeurs cohérentes de D_{app} avec la bibliographie. Cependant, ce coefficient défini comme suit :

$$C_2 = \frac{1}{D_{réseau} N_{réseau}} \exp\left(\frac{E_{b,dislocations}}{RT}\right) \times C_3$$

Où C_3 constituerait le coefficient de proportionnalité reliant les densités de dislocations au nombre de sites de piégeage, est donné par une relation qui présente trop d'inconnues. On citera notamment la problématique liée au fait que le coefficient C_3 requiert la connaissance de paramètres comme le vecteur de Burgers des lignes de dislocations [197].

Néanmoins, il est surtout important de noter ici que les résultats obtenus rejoignent les observations précédemment faites dans la littérature. Par ailleurs, dans le cadre des travaux

actuels, il apparaît que macroscopiquement, les dislocations ont plutôt le rôle de sites de piégeage en ralentissant la diffusion de l'hydrogène dans l'alliage. Saitoh *et al.* [110] expliquent cependant qu'il est difficile de faire la distinction entre ce double rôle des dislocations puisque, bien que l'hydrogène diffuse le long de celles-ci, il y reste aussi piégé. Il en ressort finalement que les résultats sont cohérents avec les observations faites précédemment et expliquent donc pourquoi l'influence de l'hydrogène est moins visible sur les échantillons pré-écrouis qu'elle ne l'était pour différents traitements thermiques. Comme dans le cas du piégeage de l'hydrogène au niveau des précipités durcissants, celui qui se produit au niveau des dislocations permet d'éviter un piégeage plus profond, en particulier au niveau des joints de grains. Il ressort que le piégeage de l'hydrogène au niveau des joints de grains et la profondeur de pénétration de cet élément sont les deux facteurs critiques à minimiser pour améliorer les performances mécaniques de l'alliage d'aluminium 7046 lorsque ce matériau est fragilisé par l'hydrogène.

III.3.4. Retour sur la sensibilité à la CSC de l'alliage 7046

L'étude menée dans la partie II a mis l'accent sur le comportement en CSC peu commun de l'alliage 7046, sa particularité résidant dans le fait qu'il est quasiment uniquement dû à la sensibilité à l'hydrogène de l'alliage. La compréhension des mécanismes en jeu repose donc sur la compréhension des interactions entre l'hydrogène et les éléments de la microstructure. Les travaux de cette dernière partie ont montré que l'un des points clés pour permettre à l'alliage d'être plus résistant à la FPH, et par extension dans ce cas précis à la CSC, est de limiter la diffusion de l'hydrogène et la saturation des joints de grains. Cependant, il est très important de noter ici que seule une diffusion réticulaire de l'hydrogène a été considérée pour expliquer les observations. Or, il est évident que la surface de l'alliage exposée au milieu corrosif présente à la fois des grains et des joints de grains. Dans le chapitre III-2, il a été observé que, pendant les processus de corrosion, l'hydrogène pénètre dans l'alliage sur les surfaces au niveau desquelles la réaction cathodique a lieu, donc principalement autour des précipités grossiers. Ces précipités sont répartis uniformément dans l'alliage et donc également à proximité des joints de grains. Par ailleurs, l'hydrogène ainsi produit diffuse, peut se piéger au niveau des joints de grains ou bien diffuser plus facilement une fois localisé dans le joint de grain [109,110,128]. Pour discuter de cette problématique, et comme cela a été présenté dans le chapitre III-2, des microstructures particulières caractérisées par une taille de grains plus importante ont été synthétisées : il s'agit de l'alliage 7046-T4b qui présente, à l'exception de la taille des grains, une microstructure assez similaire à celle de l'état T4.

La **Figure III- 44** montre une comparaison des résultats des mesures réalisées au SKPFM dans deux zones différentes d'un même échantillon de 7046-T4b préalablement chargé en hydrogène par voie cathodique en milieu H_2SO_4 pendant 72 heures. Dans le cadre de ces essais, il

a été décidé de présenter les résultats issus de plusieurs zones de mesure afin de mettre en évidence la dispersion des résultats. En effet, on mesure une profondeur de pénétration de l'hydrogène de 70 μm pour la zone 1 et de 165 μm pour la zone 2, cette dispersion des valeurs rendant les résultats beaucoup plus complexes à interpréter. Toutefois, il faut rappeler que dans le chapitre III-2, il a été démontré que le traitement thermique de croissance des grains a conduit à une croissance assez peu maîtrisée, avec une grande hétérogénéité des tailles de grains. Le traitement a été appliqué pour des durées suffisantes pour permettre de limiter la présence de très petits grains ($\sim 30 \mu\text{m}$) mais il est envisageable qu'en surface, quelques grains plus petits soient présents, notamment à l'intersection de plusieurs gros grains. Ce premier point pourrait expliquer la dispersion des résultats obtenus en SKPFM.

Ensuite, il faut également prendre en considération la nucléation probable de lacunes lors du traitement thermique, d'autant plus que le traitement est suivi d'une trempe qui fige une grande partie d'entre elles à température ambiante [15]. Cette sursaturation en lacunes pourrait également constituer un facteur ralentissant la diffusion de l'hydrogène. Il est reconnu que les lacunes constituent des sites de piégeage de plus haute énergie que les dislocations et qu'elles peuvent également avoir un effet sur le coefficient de diffusion de l'hydrogène [109]. Cependant, comme cela a été montré dans le chapitre III-2, une période de maturation a été respectée après le traitement de grossissement des grains afin de permettre à la microstructure d'atteindre une stabilité thermique qui se caractérise par la formation des zones GP. Lors de cette étape, les lacunes d'excès reviennent très probablement à leur concentration d'équilibre [11]. On pourra donc considérer que l'influence du nombre de lacunes est négligeable dans ce cas précis.

Enfin, plusieurs travaux ont montré l'influence de l'orientation des grains sur la pénétration et la diffusion d'atomes dans les alliages métalliques. Compte-tenu de la taille de grains bien plus importante à l'état T4b, cet effet d'orientation s'en trouve exacerbé. Des mesures SKPFM réalisées dans deux grains différents pourraient donc conduire à des résultats très différents, expliquant la dispersion des résultats.

Il reste cependant que, malgré la dispersion des résultats obtenus dans le cas de l'alliage à gros grains, ces derniers montrent que l'hydrogène pénètre plus difficilement dans l'alliage dans le cas où la densité de joints de grains est plus faible. Ce résultat suggère donc qu'il existe un lien étroit entre le nombre de joints de grains et la diffusion de l'hydrogène puisqu'on mesure un coefficient de diffusion apparent de $1,5\text{-}8 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans l'état T4b contre $2,2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans l'état T4.

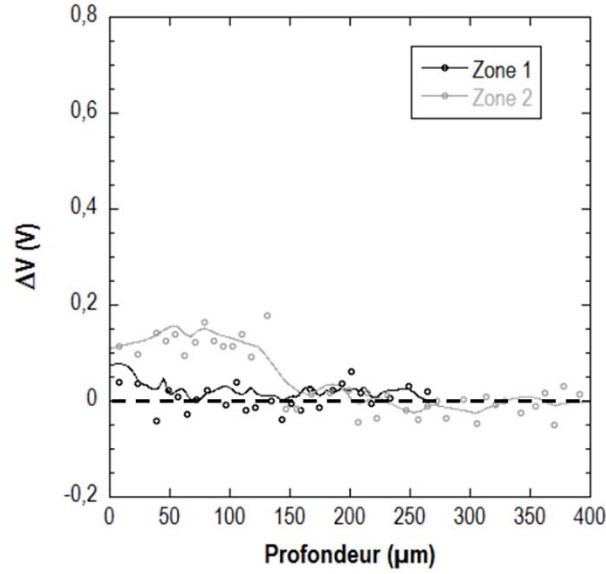


Figure III- 44 : Profil de potentiel obtenu au SKPFM sur l'alliage 7046-T4b préalablement chargé cathodiquement en hydrogène en milieu H_2SO_4 pendant 72 heures. 2 zones de mesure ont été comparées.

Par ailleurs, compte-tenu de la profondeur importante de pénétration de l'hydrogène devant la taille des grains, il est possible d'envisager une comparaison entre la vitesse de diffusion interstitielle et la vitesse de diffusion intergranulaire à l'aide de la relation de Hart [196] :

$$D_{app} = gD_H^{GB} + (1 - g)D_H^G$$

Avec $g = \frac{\delta}{d}$ où δ est la largeur moyenne des joints de grains (qui a été estimée à 1 nm) et d le diamètre moyen des grains (approximé à 30 μm dans l'état T4 et à 2 mm dans l'état T4b). Il est donc possible d'écrire les coefficients de diffusion apparents $D_{H,app}^{T4}$ et $D_{H,app}^{T4b}$ pour respectivement l'état T4 et l'état T4b :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{H,app}^{T4} = g_{T4}D_H^{GB} + (1 - g_{T4})D_H^G \\ D_{H,app}^{T4b} = g_{T4b}D_H^{GB} + (1 - g_{T4b})D_H^G \end{array} \right.$$

De cette façon, il est possible de remonter à un coefficient de diffusion dans le grain, D_H^G , et dans les joints de grains, D_H^{GB} :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_H^G = \frac{1}{d_{T4} - d_{T4b}} (d_{T4}D_{H,app}^{T4b} - d_{T4b}D_{H,app}^{T4}) \\ D_H^{GB} = \frac{1}{g_{T4b}} (D_{H,app}^{T4b} - (1 - g_{T4b})D_H^G) \end{array} \right.$$

Cette première approche permet de remonter à un coefficient de diffusion dans les grains D_H^G compris entre $1,5$ et $8 \cdot 10^{-15} m^2 \cdot s^{-1}$ et dans les joints de grains D_H^{GB} de $2,1$ à $3,1 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$, ce qui mène à un ratio de $2 \cdot 10^4$ à $2 \cdot 10^5$ entre les deux types de diffusion. On note par ailleurs que le

coefficient de diffusion mesuré dans les grains à l'état T4b est similaire au coefficient de diffusion apparent mesuré pour cet état microstructural, ce qui suggère que la diffusion est quasiment uniquement interstitielle dans cette microstructure.

Il ressort donc de l'ensemble de ces résultats que la diffusion de l'hydrogène est favorisée le long des joints de grains qui constituent effectivement des courts-circuits de diffusion pour l'hydrogène, ce qui mène à repenser en partie les mécanismes proposés dans le chapitre II-3. En effet, lors du traitement de revenu qui fait passer l'alliage 7046 de l'état T4 à l'état T7-20, une augmentation du nombre et de la taille des précipités intergranulaires a pu être mise en évidence. Il est donc possible que les particules η -MgZn₂ piègent l'hydrogène qui diffuse le long des joints de grains, ce qui pourrait également expliquer pourquoi aucune fragilisation n'a pu être observée sur les échantillons revenus. Auquel cas, la précipitation intergranulaire aurait également un rôle déterminant dans la diminution de la sensibilité de l'alliage à la FPH. En outre, quelques auteurs proposent une recombinaison possible de l'hydrogène sous forme gazeuse au niveau des joints de grains, en accord avec des observations expérimentales réalisées au MET [21,198].

Le rôle des joints de grains est cependant complexe, les mesures SKPFM réalisées sur l'état T4b ne permettant d'obtenir qu'une information qualitative. Dans leurs travaux, Ichimura *et al.* [199] ont constaté que dans un alliage d'aluminium pur, l'hydrogène peut diffuser le long des joints de grains mais qu'il peut également se piéger dans le réseau des joints. Une étude de l'influence de la taille des grains a démontré qu'il existe une taille intermédiaire qui permet une diffusibilité optimale de l'hydrogène, ce qui a été expliqué par l'influence des joints triples qui constitueraient des sites préférentiels de piégeage. Des études plus récentes ont par ailleurs démontré le même effet dans un acier [200]. Dans le cadre de cette étude, les tailles de grains sont suffisamment importantes pour que l'effet de ces joints triples soit quasiment invisible. La diminution de la mobilité de l'hydrogène dans l'alliage est cohérente avec la diminution de l'aire totale des joints de grains [199].

III.3.5. Conclusion du chapitre

En résumé, l'ensemble des résultats suggère que le contrôle de la sensibilité à la CSC de l'alliage 7046 repose sur la limitation de la diffusion de l'hydrogène. Tout d'abord, l'hydrogène qui diffuse d'un site interstitiel à l'autre peut être affecté par la présence des précipités fins qui limitent sa progression en augmentant la longueur moyenne que celui-ci doit parcourir pour atteindre un joint de grains (*Figure III- 45*) et en le piégeant, comme l'ont suggéré les essais de désorption sur l'alliage à l'état T7-20. Toutefois, il est également important de prendre en considération la coalescence lors du revenu des précipités intergranulaires MgZn₂ qui peuvent également jouer le rôle de site de piégeage, limitant la diffusion intergranulaire (*Figure III- 46*). Il

a également été montré, par une approche macroscopique, que les dislocations sont aussi des sites de piégeage efficaces de l'hydrogène lorsqu'elles sont en suffisamment grande quantité. Ces constats se traduisent par une diminution du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène mesuré au SKPFM dans l'alliage, ce qui est en accord avec les travaux de la littérature [109,132].

La comparaison de ces résultats avec l'évaluation des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 après exposition en milieu NaCl 0,6 M confirme que la limitation de la diffusion de l'hydrogène dans l'alliage améliore sa tenue à la FPH. Les joints de grains apparaissent également comme l'hétérogénéité microstructurale qu'il est nécessaire de protéger pour limiter l'endommagement. Cette sensibilité des joints de grains tend par ailleurs à valider les mécanismes de décohésion induite par l'hydrogène.

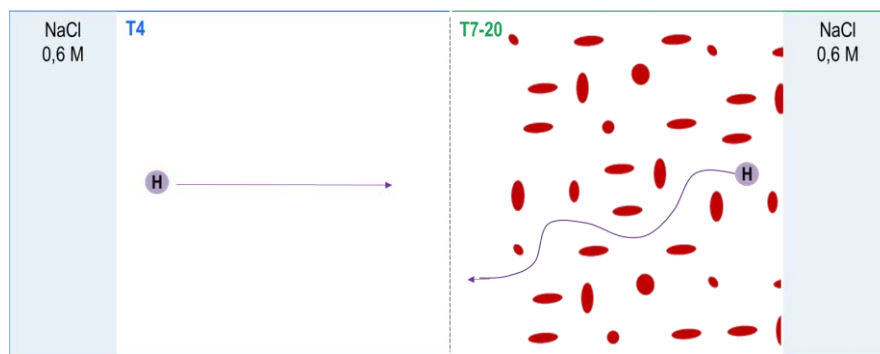


Figure III- 45 : **Représentation schématique de la diffusion réticulaire dans les grains selon l'état métallurgique (T4 ou T7-20) de l'alliage.** Considérant que les précipités intermétalliques grossiers et les dispersoïdes jouent un rôle comparable dans les deux microstructures, dans le cas du T7-20, la présence supplémentaire de précipités durcissants par rapport à l'état T4 rend plus difficile la diffusion interstitielle : le parcours de l'hydrogène pour se déplacer d'une même profondeur est donc plus long à l'état T7-20

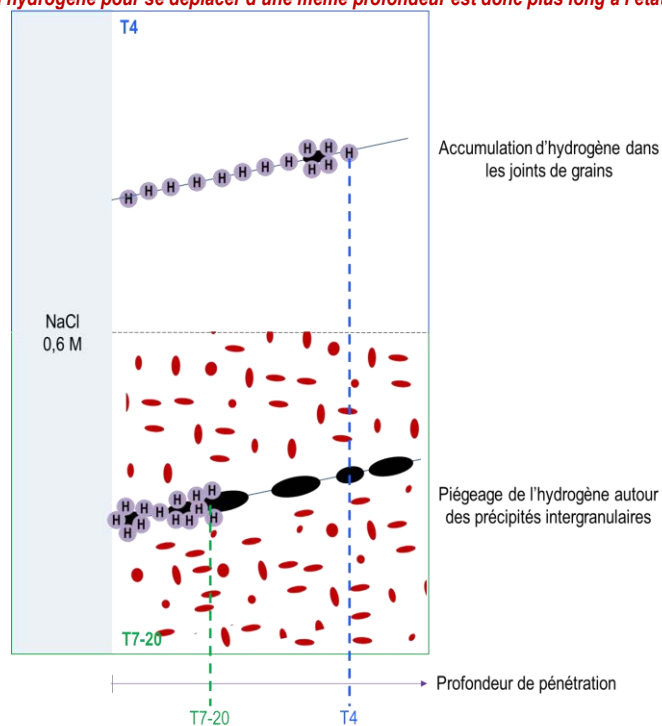


Figure III- 46 : **Représentation schématique des mécanismes de diffusion intergranulaire en lien avec l'état métallurgique.** A l'état T4, l'hydrogène se localise dans les joints de grains qui constituent des courts-circuits de diffusion et peut potentiellement se piéger au niveau des précipités intergranulaires lorsqu'il y en a. A l'état T7-20, la diffusion est ralentie par la présence de plus nombreux et plus gros précipités intergranulaires : l'hydrogène se piège davantage autour de ces précipités et se trouve en quantité moindre dans les joints de grains

Conclusion de la partie III

Les travaux réalisés dans cette dernière partie avaient pour finalité de fournir des preuves expérimentales permettant de discuter des mécanismes de CSC relatifs à l'alliage 7046. Ce dernier, dont la sensibilité en CSC a été attribuée presque intégralement à la fragilisation par l'hydrogène, a donc été étudié dans différents états métallurgiques, l'objectif étant de discuter des interactions entre l'hydrogène et les hétérogénéités microstructurales. Pour cela, trois types de microstructures ont été développées à partir de l'alliage 7046-T4, pour mettre en évidence l'influence de la précipitation fine, des dislocations et des joints de grains sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène. L'insertion d'hydrogène dans ces différentes microstructures a été contrôlée par chargement cathodique en milieu H_2SO_4 .

L'utilisation du SKPFM pour détecter l'hydrogène dans les alliages d'aluminium ayant été mise au point, une étude systématique de la profondeur de pénétration d'hydrogène, en relation avec l'abattement des propriétés mécaniques et l'analyse des faciès de rupture, a été réalisée. Il a alors été conclu que :

- L'hydrogène diffusible ne semble pas avoir d'influence critique sur l'abattement des propriétés mécaniques de l'alliage. En revanche, lorsque l'hydrogène est localisé dans les joints de grains, il contribue à la majeure partie de la baisse de ductilité et à la décohésion des joints de grains, menant à la rupture intergranulaire – fragile.
 - Les précipités fins piègent l'hydrogène et limitent sa diffusion réticulaire (précipités intragranulaires) et intergranulaires (précipités présents aux joints de grains). Les précipités η' et η induiraient un piégeage de l'hydrogène, probablement du fait de la distorsion qu'ils génèrent dans le réseau. De plus, il a été observé que lorsque l'hydrogène se localise autour des précipités fins intragranulaires, on mesure un abattement des propriétés mécaniques plus faible en relation avec une rupture transgranulaire fragile plutôt qu'intergranulaire. Toutefois, des essais de traction lente à l'air, au cours desquels une plus grande quantité d'hydrogène peut être introduite dans l'alliage, ont montré qu'une fragilisation intergranulaire peut également être observée à l'état T7-20. Cela suggère donc que le mode de rupture observé dépend également des quantités d'hydrogène insérées au niveau des sites de piégeage. Le mode de rupture observé dépend donc des conditions de sollicitation mais également des conditions d'exposition au milieu corrosif.
 - Les dislocations sont susceptibles de transporter l'hydrogène sous certaines conditions de sollicitation. Les mesures SKPFM réalisées sur des échantillons pré-écrouis ont permis de mettre en évidence un lien entre une diminution du coefficient
-

de diffusion de l'hydrogène et une augmentation des densités de dislocations dans l'alliage. Dans le cas de l'alliage 7046, il a été montré dans la partie II qu'aucun défaut géométrique critique ne se forme pendant la sollicitation sous contrainte en milieu corrosif. Par conséquent aucune propagation de fissure assistée par la contrainte n'a pu être mise en évidence. Toutefois, les présents résultats ont permis de montrer que le rôle des dislocations n'est pas à négliger puisqu'elles sont susceptibles de piéger l'hydrogène pendant la phase de chargement et de le transporter par la suite.

L'ensemble de ces résultats a donc permis de confirmer la plupart des hypothèses qui avaient été émises à la suite de la seconde partie de l'étude. D'autre part, cela a également permis de soulever le rôle déterminant d'autres paramètres microstructuraux comme l'état de précipitation intergranulaire, la diffusion intergranulaire de l'hydrogène étant beaucoup plus rapide que la diffusion réticulaire. Cela soulève également un certain nombre de perspectives qui seront discutées dans la conclusion générale du manuscrit.

Conclusion générale & Perspectives

L'ensemble des travaux réalisés dans cette thèse avait pour objectif de faire avancer la compréhension des mécanismes de corrosion sous contrainte (CSC) dans les alliages d'aluminium de la série 7000, préalable à tout développement pour une application future de ces matériaux en tant que pièces de structure dans le secteur automobile évalué par la société Constellium. Le phénomène de CSC, largement observé en milieu aqueux et en présence de vapeur d'eau, conduit à un abatement prématuré des propriétés mécaniques de l'alliage et à la fissuration de pièces en service. Deux types de mécanismes possibles sont décrits dans la littérature : une fissuration assistée par la dissolution de l'alliage et une fragilisation due à l'hydrogène. Toutefois, la communauté scientifique s'accorde pour attribuer à l'hydrogène un rôle majeur dans le cas des alliages d'aluminium de la série 7000, point sur lequel cette étude a été axée à travers une approche expérimentale qui a permis d'apporter des éléments concrets pour enrichir la discussion sur le sujet et revisiter les mécanismes de corrosion sous contrainte déjà existants. Cette étude a été menée sur un alliage 7046, à l'état T4 pour référence, et outre des essais menés à l'air, les expositions en milieu corrosif ont uniquement été réalisées dans une solution de NaCl 0,6 M afin de limiter les paramètres d'étude.

Résultats majeurs

Analyse des mécanismes de CSC

Avant d'aborder la problématique de CSC à proprement parler, les trois piliers de ce couplage environnement – microstructure – mécanique ont été étudiés indépendamment dans une première étude. Pour ce qui concerne l'aspect environnement, la comparaison du comportement en corrosion de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 (revenu pendant 20 heures à 150 °C) a permis de démontrer que dans le milieu d'étude, l'alliage est **uniquement sensible à la corrosion par piqûres**, en lien avec la présence de précipités Al_3Fe autour desquels la matrice se dissout. Il est par ailleurs notable qu'aucun défaut intergranulaire n'a été observé et que les défauts de corrosion ne se sont jamais propagés au-delà de la taille moyenne d'un grain. L'alliage s'est donc révélé être particulièrement résistant à la corrosion, et particulièrement à l'état T7-20, du fait de la précipitation du zinc et du magnésium (initialement en solution solide) sous la forme de particules $\eta\text{-MgZn}_2$ lors du traitement thermique, qui a pour effet d'anoblir la matrice.

Toutefois, les essais réalisés dans les laboratoires de Constellium ont démontré une forte sensibilité de l'alliage à la CSC. Ainsi, dans un second temps, l'influence de l'état de contrainte sur le comportement électrochimique et la morphologie des défauts de corrosion a donc été évaluée, sans pour autant que l'on parvienne à mettre en évidence des modifications du comportement

électrochimique ou de la morphologie des défauts de corrosion. Cela suggère donc que dans le cas de l'alliage 7046, **le couplage d'une sollicitation mécanique et d'une exposition en milieu corrosif ne modifie pas les mécanismes de dissolution anodique.**

Une autre approche a donc été mise en œuvre, avec pour objectif la mise en évidence de l'influence de l'hydrogène. La démarche scientifique a consisté à mettre en regard l'abattement des propriétés mécaniques, la morphologie des faciès de rupture et la quantité d'hydrogène présente dans l'alliage après exposition en CSC. Ces essais ont eu lieu en deux temps : une exposition sous contrainte dans le milieu corrosif pour un temps donné, puis une rupture par traction à l'air des échantillons. **Une relation a alors pu être établie entre l'abattement des propriétés mécaniques, la présence de zones de rupture fragile sur les faciès de rupture et l'augmentation de la quantité d'hydrogène dans l'alliage, confirmant le rôle de ce dernier.** A l'état T4, qui présente usuellement un faciès de rupture majoritairement intergranulaire-ductile, des zones de rupture fragile intergranulaire et transgranulaire ont été observées depuis le bord des éprouvettes et jusqu'à une profondeur significativement plus grande que les défauts de corrosion observés. A l'état T7-20, seules des zones fragiles transgranulaires profondes de 30 μm au maximum ont été observées, ce qui est en bonne adéquation avec l'abattement des propriétés mécaniques moins important pour l'état revenu.

Sur la base de ces constats, un premier mécanisme de corrosion sous contrainte en **deux étapes** a pu être proposé. La **première étape d'initiation** correspond à une phase de **chargement en hydrogène**, absorbé lors des processus de corrosion. Une fois dans l'alliage, l'hydrogène diffuse dans le réseau, ou bien le long des joints de grains qui peuvent constituer des courts-circuits de diffusion, et pénètre plus en profondeur, jusqu'à ce qu'il rencontre des sites dans lesquels il peut se piéger pour abaisser son potentiel chimique. Il a par ailleurs été noté que lors de cette étape, aucune influence de la contrainte appliquée, dans la limite du domaine d'élasticité de l'alliage, n'a pu être mise en évidence. Il apparaît donc **qu'une contrainte appliquée dans le domaine élastique n'a pas d'influence significative sur la diffusion de l'hydrogène.**

La seconde étape décrit les mécanismes en jeu lors de la rupture à l'air, selon la microstructure de l'alliage. A l'état **T4**, l'hydrogène se localiserait principalement dans les joints de grains et dans le réseau. La présence d'**hydrogène aux joints de grain en quantité suffisante conduirait à une diminution des forces de cohésion intergranulaire** expliquant d'une part la rupture intergranulaire fragile constatée au plus près des zones exposées au milieu corrosif et d'autre part la chute de ductilité. Plus en profondeur dans l'alliage, la moindre quantité d'hydrogène aux joints de grains ne permet pas une telle décohésion. Toutefois, l'action couplée de la présence d'hydrogène intragranulaire et de **l'augmentation de la plasticité locale lors de la propagation des fissures intergranulaires** favoriserait une rupture transgranulaire localisée selon des plans préférentiels.

Dans le cas de l'état **T7-20**, la **diffusion de l'hydrogène est limitée par la présence des précipités η** , d'une part parce que le chemin qu'il doit parcourir pour rejoindre les joints de grains est considérablement rallongé et d'autre part parce que ces précipités peuvent constituer des sites de piégeage fort pour l'hydrogène, bien que peu d'études permettent de le confirmer. Il en résulterait une localisation de l'hydrogène dans les premiers grains sous la surface exposée au milieu. Il est alors envisagé que, lors de la sollicitation en traction, l'hydrogène localisé dans les grains interagisse avec les dislocations pour favoriser un **mécanisme de type HELP**, favorisant la localisation de la plasticité selon des plans préférentiels et donnant lieu à une rupture transgranulaire fragile.

Identification des interactions hydrogène - microstructure

Cette première étude a donc permis d'identifier **trois paramètres microstructuraux de premier ordre - les joints de grains, les précipités durcissants et les dislocations - pour ce qui concerne le comportement de l'hydrogène dans l'alliage 7046**. Toutefois, les théories établies sur les interactions entre l'hydrogène et ces éléments microstructuraux ne reposant généralement que sur une approche macroscopique, la démarche a été poursuivie à une échelle plus locale, à l'aide d'une technique émergente : le **SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy)**. Sur la base de mesures de potentiels de surface réalisées sur des échantillons chargés en hydrogène par voie cathodique en milieu H_2SO_4 , une méthode systématique a été élaborée pour permettre d'évaluer la **profondeur de pénétration de l'hydrogène** et indirectement, de **remonter à des coefficients de diffusion apparents**. La robustesse des mesures réalisées a été démontrée par une comparaison des coefficients de diffusion mesurés sur l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20, chacun pour deux durées de chargement en hydrogène différentes. Des coefficients de diffusion, de $2,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'état T4 et de $4,6 \pm 0,4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'état T7 ont été mesurés. **Ces mesures sont par ailleurs cohérentes avec celles trouvées dans la littérature.**

Sur la base de l'utilisation de cette technique, la troisième et dernière partie de ce manuscrit a été consacrée à l'étude de l'influence des hétérogénéités microstructurales sur la pénétration de l'hydrogène dans l'alliage. La comparaison de quatre états métallurgiques, T4, T7-5, T7-20 et T7-48, traités thermiquement à 150 °C pendant respectivement 0, 5, 20 et 48 heures, a permis de démontrer l'influence des particules durcissantes sur la diffusivité de l'hydrogène. En effet, les coefficients de diffusion apparents mesurés, évoluent selon $D_{app}(T4) > D_{app}(T7-5) > D_{app}(T7-20) \approx D_{app}(T7-48)$, ce qui a été attribué à la coalescence des zones GP et la nucléation des précipités η' , puis à la coalescence des précipités η' et leur transition en phase stable η . Le couplage de plusieurs phénomènes a été proposé pour expliquer cette évolution des valeurs de D_{app} : **l'augmentation de la longueur du chemin à parcourir par l'hydrogène pour**

se déplacer dans le réseau quand la fraction volumique de précipités augmente et le **piégeage de l'hydrogène au niveau des précipités durcissants**. Toutefois, ce dernier point reste en discussion. En effet, la stabilisation de la valeur du coefficient de diffusion apparent à partir de l'état T7-20 entre en contradiction avec une diminution supposée du nombre de particules lors de la prolongation du sur-revenu. Cependant, les différences de fractions volumiques n'ont pas pu être justifiées ici, d'une part, et d'autre part, il est également possible que le piégeage de l'hydrogène soit lié à un mécanisme plus complexe, lié à la distorsion élastique autour des précipités, en lien avec l'écart de paramètre de maille entre ceux-ci et la matrice. Des études ont été débutées en ce sens, l'objectif étant d'évaluer les champs de déformation autour des précipités durcissants avant et après chargement en hydrogène par des observations au METHR. Cette voie reste toutefois à poursuivre afin de statuer sur la question.

Ces mesures ont été couplées avec l'analyse des faciès de rupture d'éprouvettes chargées cathodiquement en hydrogène. Il en est ressorti que, dès l'état T4-5, les zones de rupture intergranulaire fragiles observées sur l'état T4, laissent place à des zones de rupture transgranulaire fragiles dont la profondeur décroît dans les états T7-20 et T7-48. Ces résultats convergent donc vers le mécanisme de rupture proposé à la suite des essais de CSC.

Enfin, des essais de désorption à température ambiante sur les états T4 et T7-20 ont permis de **confirmer le piégeage de l'hydrogène au niveau des précipités durcissants** et au niveau des joints de grains. D'autre part, la comparaison de ces mesures avec l'analyse des faciès de rupture a permis de suggérer que **l'hydrogène diffusible n'a que très peu d'effet sur l'abatement des propriétés mécaniques durant les phénomènes de FPH**.

L'ensemble de ces résultats a donc permis d'avancer sur la compréhension des mécanismes en jeu pendant la phase de chargement en hydrogène. La dernière étude menée a donc logiquement été axée sur la compréhension de la seconde phase du mécanisme : la rupture à l'air. **Un transport de l'hydrogène par les dislocations a d'abord été démontré** sur la base de la comparaison du comportement mécanique de l'alliage sollicité en traction pour différentes vitesses de déformation à l'air et sous vide. La présence de bandes de rupture fragiles sur les faciès des éprouvettes et une diminution de l'allongement à rupture ont en effet été constatées suite aux sollicitations à l'air ambiant uniquement, à faible vitesse de déformation en particulier, ce qui a été associé à une absorption d'hydrogène, généré du fait de l'humidité relative de l'environnement d'essai. Un **mécanisme se basant sur les hypothèses de AIDE** a été proposé pour expliquer ce phénomène : l'absorption d'hydrogène dans les premiers sites interstitiels sous la surface favorise localement la production de dislocations qui peuvent alors piéger l'hydrogène et le drainer jusqu'au cœur de l'alliage.

D'autre part, la comparaison du comportement de l'alliage à l'état T4 et à l'état T7-20 a démontré que pour une même quantité d'hydrogène introduite dans le matériau, la profondeur

de fragilisation et l'abattement des propriétés mécaniques sont pourtant moins importants après un traitement de revenu. Il apparaît donc que **les précipités η' et η limitent la FPH lors des deux étapes du mécanisme de CSC : en piégeant l'hydrogène durant la première phase et en limitant leur drainage durant la seconde.**

Dans un dernier temps, il a logiquement été décidé d'évaluer la faculté de l'hydrogène à se piéger au niveau des dislocations lorsqu'il est chargé par voie cathodique, lors de la dissolution anodique en milieu corrosif ou en milieu H_2SO_4 sous polarisation. Les mesures réalisées sur des échantillons d'alliage 7046-T4 pré-écrouis ont démontré un **lien entre le coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans l'alliage et la densité de dislocations**, confirmant le piégeage de cet élément au niveau des dislocations. Par ailleurs, des essais complémentaires de traction conventionnelle (vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1}) après piégeage au niveau des dislocations ont mis en évidence une meilleure tenue à la FPH des échantillons pré-écrouis. Ce résultat, surprenant en première approche puisqu'il avait préalablement été montré que l'hydrogène piégé au niveau des dislocations peut être transporté par ces dernières, a été expliqué par le fait qu'une vitesse de 10^{-3} s^{-1} semble être trop rapide pour que les interactions H-dislocations soient maintenues lors de la mise en mouvement des dislocations. Cela suggère que **l'hydrogène ne peut être transporté par les dislocations que sous certaines conditions**. Les travaux sur le transport de l'hydrogène par les dislocations nécessitent d'être encore poursuivis à travers des observations à une échelle plus locale, éventuellement par la réalisation d'essais in-situ en MET.

Finalement, l'interprétation de l'ensemble de ces résultats a été réalisée sans prendre en compte la **diffusion intergranulaire**, alors que des essais réalisés sur des échantillons contenant moins de joints de grains ont suggéré que ce processus **contribue majoritairement à la diffusion de l'hydrogène dans l'alliage**. Pour que le mécanisme de CSC soit complet, il est donc également nécessaire de prendre en considération l'influence de la microstructure aux joints de grains : la présence de précipités intergranulaires et d'une PFZ dans les états revenus. En effet, à l'état T4, le faible nombre de précipités intergranulaires facilite la diffusion de l'hydrogène aux joints tandis qu'au contraire, à l'état T7-20, la diffusion intergranulaire serait rapidement limitée par la présence des précipités intergranulaires dont la taille, d'après la littérature est suffisamment importante pour piéger l'hydrogène ou permettre une recombinaison de cet élément en dihydrogène.

Réponse à la problématique et perspectives générales

A l'issue de ces travaux, un mécanisme complet a finalement été proposé pour décrire les mécanismes de CSC dans l'alliage d'aluminium 7046, faisant ainsi progresser la problématique. Il est évident, au vu des travaux de la littérature, qu'établir un mécanisme universel paraît utopique ; toutefois, l'intérêt ici réside dans le fait que l'influence de l'hydrogène a pu être étudiée sans qu'elle ne soit écrantée par les phénomènes de dissolution anodique. Un certain nombre de réponses ont été apportées et peuvent être transposées à d'autres mécanismes, notamment dans des alliages dans lesquels l'influence de la contrainte serait plus significative que sur le 7046. Il apparaît clairement qu'une optimisation métallurgique de l'alliage 7046 vis-à-vis de sa tenue en CSC consiste à produire une microstructure dans laquelle les joints de grains sont le moins susceptibles d'être enrichis en hydrogène, configuration qui correspond aux états revenus, du fait du piégeage de l'hydrogène par les précipités intragranulaires en particulier. De même, il est possible d'envisager l'élaboration de microstructures qui réduisent la sensibilité de l'alliage à la corrosion, de sorte à réduire les cinétiques de production d'hydrogène à sa surface. Une étude focalisée sur la détermination d'un consensus optimal entre ces deux paramètres pourrait permettre d'aboutir à une microstructure présentant un minimum de sensibilité à la FPH.

Par ailleurs, la sensibilité de l'alliage à la FPH en présence d'humidité dans l'air sous certaines conditions de sollicitation constitue également un point supplémentaire à explorer. Des premiers essais réalisés dans une enceinte sous vapeur d'eau ont en effet démontré que, dans un tel milieu, l'hydrogène peut pénétrer en quantité jusqu'à 10 fois supérieure à celle mesurée après chargement en milieu aqueux. Dans le contexte de l'industrie automobile, ce point ne peut donc pas être négligé, notamment pour des pièces subissant des contraintes de fatigue.

Enfin, ces travaux ont également ouvert à l'utilisation du SKPFM pour répondre à la problématique hydrogène sur les alliages d'aluminium ce qui constitue une nouvelle voie à élargir. Beaucoup de questions restent en suspens cependant quant à la compréhension du lien entre la valeur du potentiel de surface et la présence d'hydrogène dans l'alliage et nécessitent d'être plus approfondies. Il a notamment été constaté que des mesures réalisées sur des alliages de natures différentes (7046, 2024, inconel 718) pouvaient mener à une réponse en potentiel totalement opposée. Pour approfondir les questions que cela soulève, des études complémentaires reposant sur des mesures électrochimiques réalisées par SECM (Scanning ElectroChemical Microscopy) ont déjà débuté dans l'optique de déterminer s'il existe une relation entre la réponse électrochimique locale de l'alliage chargé en hydrogène et les mesures réalisées par SKPFM. De premiers essais concluants suggèrent qu'une poursuite dans cette voie pourrait également présenter un grand intérêt.

Références bibliographiques

- [1] Aluminium in cars, in: EAA Broch., (2012).
- [2] J. Hirsch, Recent development in aluminium for automotive applications, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 24 (2014) 1995–2002. doi:10.1016/S1003-6326(14)63305-7.
- [3] T. Mao, T. Altan, Aluminum sheet forming for automotive applications, Part I, *Stamp. J.* (2013).
- [4] C. Larignon, Mécanismes d'endommagement par corrosion et vieillissement microstructural d'éléments de structure d'aéronef en alliage d'aluminium 2024-T351, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, (2011).
- [5] C. Vargel, *Métallurgie de l'aluminium*, Tech. l'Ingénieur. (2010).
- [6] A. Cassell, Durability of Lean 7xxx Series Aluminium Alloys, Thèse de l'université de Manchester, (2013).
- [7] S.B. Pinlung, 7xxx Aluminum Sheets for Automotive Applications, (2015).
- [8] N.J.H. Holroyd, G.M. Scamans, Stress corrosion cracking in Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloys in saline environments, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 44 (2013) 1230–1253. doi:10.1007/s11661-012-1528-3.
- [9] W. Gruhl, *Zeitschrift fuer Metallkunde*, *Zeitschrift Fuer Met.* 75 (1984) 819–826.
- [10] A.C.U. Rao, V. Vasu, M. Govindaraju, K.V.S. Srinadh, Stress corrosion cracking behaviour of 7xxx aluminum alloys: A literature review, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 26 (2016)) 1447–1471. doi:10.1016/S1003-6326(16)64220-6.
- [11] B. Dubost, P. Sainfort, Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium, *Tech. l'Ingénieur* (2015) 1–37.
- [12] S. Chayong, H. Atkinson, P. Kapranos, S. Chayong, H. Atkinson, Multistep induction heating regimes for thixoforming 7075 aluminium alloy, *Mater. Sci. Technol.* 20 (2004) 490–496. doi:10.1179/026708304225012341.
- [13] F. Andreatta, Local electrochemical behaviour of 7xxx aluminium alloys, Thèse de l'université de Delft, 2004.
- [14] G. Liu, G.-J. Zhang, X.-D. Ding, J. Sun, K.-H. Chen, Dependence of fracture toughness on multiscale second phase particles in high strength Al alloys, *Mater. Sci. Technol.* 19 (2003) 887–896. doi:10.1179/026708303225004314.
- [15] P. Rometsch, Y. Zhang, S. Knight, Heat treatment of 7xxx series aluminium alloys — Some recent developments, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 24 (2003) 2003–2017. doi:10.1016/S1003-6326(14)63306-9.
- [16] E. Mattsson, L.O. Gullman, L. Knutsson, R. Sundberg, B. Thundal, Mechanism of exfoliation (layer corrosion) of Al-5%Zn-1%Mg, *Br. Corros. J.* 6 (1971) 73–83.
- [17] N. Ryum, The influence of a precipitate-free zone on the mechanical properties of an Al-Mg-Zn alloy, *Acta Metall.* 16 (1968) 327–332.
- [18] A. Deschamps, Y. Bréchet, Influence of quench and heating rates on the ageing response of an Al – Zn – Mg – (Zr) alloy, *Mater. Sci. Eng. A*. 251 (1998) 200–207.

- [19] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Structures cristallines, in: *Métallurgie - Du Minéral Au Matériau*, (1997) 287–327.
 - [20] R. Develay, Traitements thermiques des alliages d'aluminium, *Tech. l'Ingénieur*. M 1290 (2012).
 - [21] L. Christodoulou, H. Flower, Hydrogen embrittlement and trapping in Al6%-Zn-3%-Mg, *Acta Metall.* 28 (1980) 481–487. doi:10.1016/0001-6160(80)90138-8.
 - [22] J. Embury, R. Nicholson, The nucleation of precipitates: The system Al-Zn-Mg, *Acta Metall.* 13 (1965) 403–417. doi:10.1016/0001-6160(65)90067-2.
 - [23] Q. Puydt, Comportement mécanique de soudures en alliage d'aluminium de la série 7xxx : de la microstructure à la modélisation de la rupture, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, (2012).
 - [24] J.Z. Liu, J.H. Chen, X.B. Yang, S. Ren, C.L. Wu, H.Y. Xu, J. Zou, Revisiting the precipitation sequence in Al-Zn-Mg-based alloys by high-resolution transmission electron microscopy, *Scr. Mater.* 63 (2010) 1061–1064. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.08.001.
 - [25] H. Löffler, I. Kovács, J. Lendvai, Decomposition processes in Al-Zn-Mg alloys, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 2215–2240.
 - [26] J.K. Park, a. J. Ardell, Precipitation at grain boundaries in the commercial alloy Al 7075, *Acta Metall.* 34 (1986) 2399–2409. doi:10.1016/0001-6160(86)90143-4.
 - [27] J.K. Park, A.J. Ardell, Microstructures of the Commercial 7075 Al Alloy in the T651 and T7 Tempers, *Metall. Trans. A*. 14A (1983) 1957–1965.
 - [28] C.E. Lyman, Investigation of the Early Stages of Precipitation in an Al-Zn-Mg Alloy, 7 (1976) 3–8.
 - [29] J.J. Thompson, E.S. Tankins, V.S. Agarwala, A heat treatment for reducing corrosion and stress corrosion cracking susceptibilities in 7XXX aluminium alloys, *Mater. Perform.* 26 (1987) 45–52.
 - [30] L.K. Berg, J. Gjønnnes, V. Hansen, X.Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers, L.R. Wallenberg, GP-zones in Al-Zn-Mg alloys and their role in artificial aging, *Acta Mater.* 49 (2001) 3443–3451. doi:10.1016/S1359-6454(01)00251-8.
 - [31] T. Engdahl, V. Hansen, P.J. Warren, K. Stiller, Investigation of fine scale precipitates in Al-Zn-Mg alloys after various heat treatments, *Mater. Sci. Eng. A*. 327 (2002) 59–64. doi:10.1016/S0921-5093(01)01876-7.
 - [32] K. Stiller, P.J. Warren, V. Hansen, J. Angenete, J. Gjønnnes, Investigation of precipitation in an Al – Zn – Mg alloy after two-step ageing treatment at 100 ° and 150 ° C, 270 (1999) 55–63.
 - [33] G.W. Lorimer, R.B. Nicholson, Further results on the nucleation of precipitates in the Al-Zn-Mg system, *Acta Metall.* 14 (1965) 1009–1013.
 - [34] A. Deschamps, Influence de la prédéformation et des traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Al-Zn-Mg-Cu, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, (1997).
 - [35] M. Dumont, W. Lefebvre, B. Doisneau-Cottignies, A. Deschamps, Characterisation of the composition and volume fraction of η' and η precipitates in an Al-Zn-Mg alloy by a combination of atom probe, small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy, *Acta Mater.* 53 (2005) 2881–2892. doi:10.1016/j.actamat.2005.03.004.
 - [36] X.Z. Li, V. Hansen, J. Gjønnnes, L.R. Wallenberg, HREM study and structure modeling of the
-

- η' phase, the hardening precipitates in commercial Al-Zn-Mg alloys, *Acta Mater.* 47 (1999) 2651–2659. doi:10.1016/S1359-6454(99)00138-X.
- [37] A. Kverneland, V. Hansen, G. Thorkildsen, H.B. Larsen, P. Pattison, X.Z. Li, J. Gjønnnes, Transformations and structures in the Al-Zn-Mg alloy system: A diffraction study using synchrotron radiation and electron precession, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 880–887. doi:10.1016/j.msea.2010.10.001.
- [38] Z. Li, Y. Xiong, B. Zhang, F. Wang, H. Liu, Investigation of structural evolution and mechanical properties during two-step ageing treatment at 115 and 160 °C in an Al-Zn-Mg-Cu alloy pre-stretched thick plate, *Mater. Charact.* 59 (2007) 278–282.
- [39] T. Marlaud, Microstructures de précipitation et mécanismes de corrosion feuilletante dans les alliages d'aluminium de la série 7000 à très hautes caractéristiques mécaniques, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 2008.
- [40] Z. Li, B. Xiong, Y. Zhang, B. Zhu, F. Wang, H. Liu, Investigation of microstructural evolution and mechanical properties during two-step ageing treatment at 115 and 160 °C in an Al – Zn – Mg – Cu alloy pre-stretched thick plate, *Mater. Charact.* 59 (2007) 2–6. doi:10.1016/j.matchar.2007.01.006.
- [41] Y. Deng, Z. Yin, F. Cong, Intermetallic phase evolution of 7050 aluminum alloy during homogenization, *Intermetallics.* 26 (2012) 114–121. doi:10.1016/j.intermet.2012.03.006.
- [42] S. Chen, K. Chen, P. Dong, S. Ye, L. Huang, Effect of heat treatment on stress corrosion cracking, fracture toughness and strength of 7085 aluminum alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 24 (2014) 2320–2325. doi:10.1016/S1003-6326(14)63351-3.
- [43] P.K. Rout, M.M. Ghosh, K.S. Ghosh, Microstructural, mechanical and electrochemical behaviour of a 7017 Al-Zn-Mg alloy of different tempers, *Mater. Charact.* 104 (2015) 49–60. doi:10.1016/j.matchar.2015.03.025.
- [44] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Partie 4 : Métallurgie mécanique, in: *Métallurgie - Du Minéral Au Matériau*, (2013).
- [45] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie : Du minéral au matériau*, (2013).
- [46] P.K. Rout, M.M. Ghosh, K.S. Ghosh, Microstructural, mechanical and electrochemical behaviour of a 7017 Al-Zn-Mg alloy of different tempers, *Mater. Charact.* 104 (2015) 49–60. doi:10.1016/j.matchar.2015.03.025.
- [47] D. Dumont, Relations Microstructure / Ténacité dans les alliages aéronautiques de la série 7000, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, (2001).
- [48] A.K. Vasudévan, R.D. Doherty, Grain boundary ductile fracture in precipitation hardened aluminum alloys, *Acta Metall.* 35 (1987) 1193–1219. doi:10.1016/0001-6160(87)90001-0.
- [49] N. Unwin, G.C. Smith, Microstructure and mechanical properties of Al-6% Zn-3% Mg, *J. Inst. Met.* 97 (1969) 299–310.
- [50] T. Pardoen, D. Dumont, A. Deschamps, Y. Brechet, Grain boundary versus transgranular ductile failure, *J. Mech. Phys. Solids.* 51 (2003) 637–665. doi:10.1016/S0022-5096(02)00102-3.
- [51] M. Colombié, Aluminium et alliages d'aluminium, in: *Matériaux Métalliques*, 2eme ed., (2008) 347–494.
- [52] M. Puiggali, A. Zielinski, J.M. Olive, E. Renaud, D. Desjardins, M. Cid, Effect of microstructure

- on stress corrosion cracking of an Al-Zn-Mg-Cu Alloy, *Corros. Sci.* 40 (1998) 805–819.
- [53] J.C. Lin, H.L. Liao, W.D. Jehng, C.H. Chang, S.L. Lee, Effect of heat treatments on the tensile strength and SCC-resistance of AA7050 in an alkaline saline solution, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3139–3156. doi:10.1016/j.corsci.2005.11.009.
- [54] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Partie 5 : La corrosion, in: *Métallurgie Du Minéral Au Matériau*, (2013) 913–1109.
- [55] P. Marcus, V. Maurice, H.H. Strehblow, Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2698–2704. doi:10.1016/j.corsci.2008.06.047.
- [56] Y. Liu, a. Laurino, T. Hashimoto, X. Zhou, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.M. Scamans, C. Blanc, W.M. Rainforth, M.F. Frolish, Corrosion behaviour of mechanically polished AA7075-t6 aluminium alloy, *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 185–188. doi:10.1002/sia.3136.
- [57] N. Birbilis, R.G. Buchheit, Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) B140.
- [58] J. Tardelli, Etude du comportement électrochimique des phases intermétalliques des alliages d'aluminium 2214-T6 et 7050-T74 : Approche multi-échelle de matériaux polyphasés, Thèse de l'Université de Lorraine, (2012).
- [59] C. Blanc, B. Lavelle, G. Mankowski, The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy, *Corros. Sci.* 39 (1997) 495–510.
- [60] C. Augustin, Prédiction des cinétiques de propagation des défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, (2008).
- [61] W. Zhang, G.S. Frankel, Localized Corrosion Growth Kinetics in AA2024 Alloys, (2002) 510–519. doi:10.1149/1.1513984.
- [62] Q. Meng, G.S. Frankel, Effect of Cu Content on Corrosion Behavior of 7xxx Series Aluminum Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B271–B283. doi:10.1149/1.1695385.
- [63] Z. Zhao, Role of surface active layers on localized breakdown of aluminum alloy 7075, The Thèse de l'Ohio State University, (2006).
- [64] V. Moutarlier, M.P. Gigandet, J. Pagetti, Characterisation of pitting corrosion in sealed anodic films formed in sulphuric, sulphuric/molybdate and chromic media, *Appl. Surf. Sci.* 206 (2003) 237–249. doi:10.1016/S0169-4332(02)01240-0.
- [65] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1743–1767. doi:10.1016/S0010-938X(99)00012-8.
- [66] C. Blanc, G. Mankowski, Pit propagation rate on the 2024 and 6056 aluminium alloys, *Corros. Sci.* 40 (1998) 411–429.
- [67] A. Boag, R.J. Taylor, T.H. Muster, N. Goodman, D. McCulloch, C. Ryan, B. Rout, D. Jamieson, A.E. Hughes, Stable pit formation on AA2024-T3 in a NaCl environment, *Corros. Sci.* 52 (2010) 90–103. doi:10.1016/j.corsci.2009.08.043.
- [68] J. Harding, K. Atkinson, R. Grimes, Experiment and theory of diffusion in alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 554–59. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03340.x.
- [69] C.M. Liao, R.P. Wei, Galvanic coupling of model alloys to aluminum - a foundation for understanding particle-induced pitting in aluminum alloys, *Electrochim. Acta.* 45 (1999)
-

- 881–888. doi:10.1016/S0013-4686(99)00299-6.
- [70] J.R. Galvele, Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3053–3067. doi:10.1016/j.corsci.2005.05.043.
- [71] D.W. Hoepfner, C.A. Arriscorreta, Exfoliation corrosion and pitting corrosion and their role in fatigue predictive modeling: State-of-the-art review, *Int. J. Aerosp. Eng.* 2012 (2012) 1–29. doi:10.1155/2012/191879.
- [72] L.F. Lin, C.Y. Chao, D.D. Macdonald, A Point Defect Model for Anodic Passive Films, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1194–1198. doi:10.1149/1.2127591.
- [73] N. Pauze, Fatigue corrosion dans le sens travers court de tôles d'aluminium 2024-T351 présentant des défauts de corrosion localisée, Thèse de l'école Nationale des Mines de Saint-Etienne (2009).
- [74] U.R. Evans, XVI. - The passivity of metals. Part II. The breakdown of the protective film and the origin of corrosion currents, *J. Electrochem. Soc.* (1929) 91–110.
- [75] J.M. Kolotyrkin, Effects of Anions on the Dissolution Kinetics of Metals, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 209. doi:10.1149/1.2428048.
- [76] M. Shao, Y. Fu, R. Hu, C. Lin, A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique, *Mater. Sci. Eng. A.* 344 (2003) 323–327. doi:10.1016/S0921-5093(02)00445-8.
- [77] ASTM G 46 - 94 : Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, in: *Annu. B. ASTM Stand.*, (2005) 1–8. doi:10.1520/G0046-94R05.2.
- [78] C. Vargel, *Corrosion of aluminium*, Elsevier S, 2004.
- [79] ASTM G 46 - 94 : Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, in: *Annu. B. ASTM Stand.*, (2005) 1–8. doi:10.1520/G0046-94R05.2.
- [80] T.S. Huang, S. Zhao, G.S. Frankel, D.A. Wolfe, A statistical model for localized corrosion in 7xxx aluminum alloys, *Corrosion.* 63 (2007) 819–827. doi:10.5006/1.3278431.
- [81] D. Santanu, S. Palit Sagar, S. Dey, A. Prakash, I. Chattoraj, Quantification of pitting in two tempers of 7075 aluminium alloy by non-destructive evaluation, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1818–1823. doi:10.1016/j.corsci.2010.01.023.
- [82] G. Deshais, S.B. Newcomb, Anodic dissolution: its characterisation and relevance to corrosion and stress corrosion cracking in 7XXX alloys, *Int. Symp. Alum. Surf. Sci. Technol.* (n.d.) 277–282. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=1144864> (accessed May 12, 2017).
- [83] M.C. Reboul, J. Bouvaist, Exfoliation corrosion mechanisms in the 7020 aluminium alloy, *Mater. Corros.* 30 (1979) 700–712. doi:10.1002/maco.19790301006.
- [84] J.D. Robson, P.B. Prangnell, Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminium alloys, *Acta Mater.* 49 (2001) 599–613.
- [85] D. Najjar, Compétition entre les mécanismes de dissolution anodique et de fragilisation par l'hydrogène dans le processus de fissuration par corrosion sous contrainte de l'alliage Al-Zn-Mg-Cu 7150 sollicité en traction lente en milieu chloruré (NaCl 3%), Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, (1994).
- [86] M. Speidel, Stress corrosion cracking of aluminum alloys, *Metall. Trans. A.* 6 (1975) 631–651. doi:10.1007/BF02672284.
- [87] M.B. Kannan, V.S. Raja, A.K. Mukhopadhyay, Determination of true stress corrosion

- cracking susceptibility index of a high strength Al alloy using glycerin as the non-corrosive atmosphere, *Scr. Mater.* 51 (2004) 1075–1079. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.08.002.
- [88] J. Albrecht, a. W. Thompson, I.M. Bernstein, The role of microstructure in hydrogen-assisted fracture of 7075 aluminum, *Metall. Trans. A.* 10 (1979) 1759–1766. doi:10.1007/BF02811712.
- [89] M. Talianker, B. Cina, Retrogression and reaging and the role of dislocations in the stress corrosion of 7000-type aluminum alloys, *Metall. Trans. A.* 20 (1989) 2087–2092. doi:10.1007/BF02650294.
- [90] A.C.U. Rao, V. Vasu, M. Govindaraju, K.V.S. Srinadh, Stress corrosion cracking behaviour of 7xxx aluminum alloys: A literature review, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 26 (2016) 1447–1471. doi:10.1016/S1003-6326(16)64220-6.
- [91] A.R. Troiano, The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, *Metallogr. Microstruct. Anal.* 5 (2016) 557–569. doi:10.1007/s13632-016-0319-4.
- [92] G.M. Scamans, R. Alani, P.R. Swann, Pre-exposure embrittlement and stress corrosion failure in AlZnMg Alloys, *Corros. Sci.* 16 (1976) 443–459. doi:10.1016/0010-938X(76)90065-2.
- [93] D.A. Hardwick, A.W. Thompson, I.M. Bernstein, The effect of copper content and microstructure on the hydrogen embrittlement of Al-6Zn-2Mg alloys, *Metall. Trans. A.* 14 (1983) 2517–2526. doi:10.1007/BF02668893.
- [94] D. Najjar, T. Magnin, T. Warner, Influence of critical surface defects and localized competition between anodic dissolution and hydrogen effects during stress corrosion cracking of a 7050 aluminium alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 238 (1997) 293–302. doi:10.1016/S0921-5093(97)00369-9.
- [95] S.P. Knight, K. Pohl, N.J.H. Holroyd, N. Birbilis, P.A. Rometsch, B.C. Muddle, R. Goswami, S.P. Lynch, Some effects of alloy composition on stress corrosion cracking in Al – Zn – Mg – Cu alloys, *Corros. Sci.* 98 (2015) 50–62. doi:10.1016/j.corsci.2015.05.016.
- [96] B. Sarkar, M. Marek, A. Starke, The effect of copper content and heat treatment on the stress corrosion characteristics of Al-6Zn-2Mg-X Cu alloys, *Metall. Trans. A.* 12A (1981) 1939–1943.
- [97] R.H. Jones, V.Y. Gertsman, J.S. Vetrano, C.F. Windisch, Crack-particle interactions during intergranular stress corrosion of AA5083 as observed by cross-section transmission electron microscopy, *Scr. Mater.* 50 (2004) 1355–1359. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.01.038.
- [98] M.E. Stroe, Hydrogen embrittlement of ferrous materials, Université Libre de Bruxelles.(2006)doi:10.1016/j.corsci.2006.02.011.
- [99] C. Larignon, J. Alexis, E. Andrieu, L. Lacroix, G. Odemer, C. Blanc, Investigation of Kelvin probe force microscopy efficiency for the detection of hydrogen ingress by cathodic charging in an aluminium alloy, *Scr. Mater.* 68 (2013) 479–482. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.11.026.
- [100] C. Larignon, J. Alexis, E. Andrieu, G. Odemer, C. Blanc, The contribution of hydrogen to the corrosion of 2024 aluminium alloy exposed to thermal and environmental cycling in chloride media, *Corros. Sci.* 69 (2013) 211–220. doi:10.1016/j.corsci.2012.12.005.
- [101] H.K. Birnbaum, C. Buckley, F. Zeides, E. Sirois, P. Rozenak, S. Spooner, J.S. Lin, Hydrogen in aluminum, *J. Alloys Compd.* 253–254 (1997) 260–264. doi:10.1016/S0925-8388(96)02968-4.
-

- [102] R.P. Gangloff, B.P. Somerday, Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies - Volume 1, 2012.
- [103] J. Chêne, L'hydrogène dans les matériaux métalliques en relation avec les interactions plasticité-environnement, *PlastOx 2007 - Mécanismes Mécanique Des Interact. Plast. - Environ.* 2007 (2009) 131–145. doi:10.1051/ptox/2009010.
- [104] C. Wolverton, V. Ozoliņš, M. Asta, Hydrogen in aluminum: First-principles calculations of structure and thermodynamics, *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 144109. doi:10.1103/PhysRevB.69.144109.
- [105] J.R. Scully, G. a. Young Jr., S.W. Smith, Hydrogen Solubility, Diffusion and Trapping in High Purity Aluminum and Selected Al-Base Alloys, *Mater. Sci. Forum.* 331–337 (2000) 1583–1600. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.331-337.1583.
- [106] A. M. Brass, J. Chêne, L. Coudreuse, Fragilisation des aciers par l'hydrogène: mécanismes, *Les Tech. L'ingénieur* 33 (2000) 1–12.
- [107] G.M. Pressouyre, A classification of hydrogen traps in steel, *Metall. Trans. A.* 10 (1979) 1571–1573. doi:10.1007/BF02812023.
- [108] S. Lynch, Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms, *Corros. Rev.* 30 (2012) 105–123. doi:10.1515/corrrev-2012-0502.
- [109] G.A. Young, J.R. Scully, The diffusion and trapping of hydrogen in high purity aluminum, *Acta Metall.* 18 (1998) 6337–6349. doi:10.1016/0001-6160(70)90078-7.
- [110] H. Saitoh, Y. Iijima, K. Hirano, Behaviour of hydrogen in pure aluminium, Al-4 mass% Cu and Al-1 mass% Mg₂Si alloys studied by tritium electron microautoradiography, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 5739–5744. doi:10.1007/BF00349974.
- [111] G. Itoh, K. Koyama, M. Kanno, Evidence for the transport of impurity hydrogen with gliding dislocations in aluminum, *Script. Mat.* 35 (1996) 695–698.
- [112] N. Ben Ali, Caractérisation et modélisation micromécanique de la propagation de fissures fragiles par effet de l'hydrogène dans les alliages AA7xxx, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2011).
- [113] G. Scamans, N. Holroyd, C. Tuck, The role of Magnesium Segregation in the Intergranular Stress Corrosion Cracking of Aluminum Alloys, *Corros. Sci.* 27 (1987) 329–347. doi:10.1016/0010-938X(87)90076-X.
- [114] N. Takano, Hydrogen diffusion and embrittlement in 7075 aluminum alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 483–484 (2008) 336–339. doi:10.1016/j.msea.2006.08.144.
- [115] A.S. El-Amoush, An investigation of hydrogen-induced hardening in 7075-T6 aluminum alloy, *J. Alloys Compd.* 465 (2008) 497–501. doi:10.1016/j.jallcom.2007.10.126.
- [116] N. Ben Ali, D. Tanguy, R. Estevez, Effects of microstructure on hydrogen-induced cracking in aluminum alloys, *Scr. Mater.* 65 (2011) 210–213. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.04.008.
- [117] G.M. Bond, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, The influence of hydrogen on deformation and fracture processes in high-strength aluminum alloys, *Acta Metall.* 35 (1987) 2289–2296. doi:10.1016/0001-6160(89)90234-4.
- [118] A.S. El-Amoush, Investigation of corrosion behaviour of hydrogenated 7075-T6 aluminum alloy, *J. Alloys Compd.* 443 (2007) 171–177. doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.045.
- [119] P. Combrade, T. Magnin, Chapitre 8 : Fissuration “assistée” par l'environnement, in: *Corros. Des Métaux Alliages* (2002) 229–258.

- [120] C. Zapffe, Neumann bands and the planar-pressure theory of hydrogen embrittlement, *J. Iron Steel Inst.* 154 (1946) 123–134.
- [121] A.-M. Brass, J. Chêne, L. Coudreuse, *Fragilisation des aciers par l'hydrogène : mécanismes*, Tech. l'Ingénieur. (2000).
- [122] A.R. Troiano, The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behaviour of metals, *Trans. ASM.* 52 (1960) 54–80.
- [123] G.M. Bond, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, The influence of hydrogen on deformation and fracture processes in high-strength aluminum alloys, *Acta Metall.* 35 (1987) 2289–2296. doi:10.1016/0001-6160(89)90234-4.
- [124] S.P. Lynch, Mechanisms of stress-corrosion cracking and liquid-metal embrittlement in Al-Zn-Mg bicrystals, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 3329–3338.
- [125] T. Magnin, a. Chambreuil, B. Bayle, The corrosion-enhanced plasticity model for stress corrosion cracking in ductile fcc alloys, *Acta Mater.* 44 (1996) 1457–1470. doi:10.1016/1359-6454(95)00301-0.
- [126] M.O. Speidel, Hydrogen Embrittlement, in: A.R. Troiano, R. Gibala, R.F. Hehemann, *Hydrogen Embrittlement Stress Corrosion Cracking*, (1984) 271–296.
- [127] A. Oudriss, S. Le Guernic, Z. Wang, B. Osman Hoch, J. Bouhattate, E. Conforto, Z. Zhu, D.S. Li, X. Feaugas, Meso-scale anisotropic hydrogen segregation near grain-boundaries in polycrystalline nickel characterized by EBSD/SIMS, *Mater. Lett.* 165 (2016) 217–222. doi:10.1016/j.matlet.2015.12.016.
- [128] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, C. Savall, B. Peraudeau, X. Feaugas, The diffusion and trapping of hydrogen along the grain boundaries in polycrystalline nickel, *Scr. Mater.* 66 (2012) 37–40. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.09.036.
- [129] S.P. Lynch, Comments on “A unified model of environment-assisted cracking,” *Scr. Mater.* 61 (2009) 331–334. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.02.031.
- [130] H.K. Birnbaum, P. Sofronis, Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture, *Mater. Sci. Eng. A.* 176 (1994) 191–202. doi:10.1016/0921-5093(94)90975-X.
- [131] C.D. Beachem, A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”), *Metall. Trans.* 3 (1972) 441–455. doi:10.1007/BF02642048.
- [132] H. Kamoutsi, G.N. Haidemenopoulos, V. Bontozoglou, P. V Petroyiannis, S.G. Pantelakis, Effect of prior deformation and heat treatment on the corrosion-induced hydrogen trapping in aluminium alloy 2024, *Corros. Sci.* 80 (2014) 139–142. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.021.
- [133] G. Bond, I. Robertson, H. Birnbaum, Effects of hydrogen on deformation and fracture processes in high-purity aluminium, *Acta Metall.* 36 (1988) 2193–2197. doi:10.1016/0001-6160(88)90320-3.
- [134] I.M. Robertson, The effect of hydrogen on dislocation dynamics, *Eng. Fract. Mech.* 68 (2001) 671–692. doi:10.1016/S0013-7944(01)00011-X.
- [135] G. Lu, Q. Zhang, N. Kioussis, E. Kaxiras, Hydrogen-enhanced local plasticity in aluminum: an ab initio study., *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 95501. doi:10.1103/PhysRevLett.87.095501.
- [136] P.J. Ferreira, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, Hydrogen effects on the interaction between dislocations, *Acta Mater.* 46 (1998) 1749–1757. doi:10.1016/S1359-6454(97)00349-2.

- [137] M. Dadfarnia, M.L. Martin, A. Nagao, P. Sofronis, I.M. Robertson, Journal of the Mechanics and Physics of Solids Modeling hydrogen transport by dislocations, *J. Mech. Phys. Solids*. 78 (2015) 511–525. doi:10.1016/j.jmps.2015.03.002.
- [138] P.J. Ferreira, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, Hydrogen effects on the character of dislocations in high-purity aluminum, *Acta Mater.* 47 (1999) 2991–2998. doi:10.1016/S1359-6454(99)00156-1.
- [139] P.N. Anyalebechi, Hydrogen diffusion in Al-Li alloys, *Metall. Trans. B*. 21 (1990) 649–655. doi:10.1007/BF02654243.
- [140] H. Yamada, M. Tsurudome, N. Miura, K. Horikawa, N. Ogasawara, Ductility loss of 7075 aluminum alloys affected by interaction of hydrogen, fatigue deformation, and strain rate, *Mater. Sci. Eng. A*. 642 (2015) 194–203. doi:10.1016/j.msea.2015.06.084.
- [141] J.M. Ducéré, M.D. Rouhani, C. Rossi, A. Estève, Role of impurities, defects and their complexes on the trapping of hydrogen in bulk aluminum and on the Al (1 1 1) surface, *Comp. Mat. Sci.* 126 (2017) 272–279. doi:10.1016/j.commat.2016.09.047.
- [142] S. Frappart, Des éléments de compréhension sur les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans les aciers martensitiques trempés et revenus à haute limite d'élasticité, Thèse de l'Université de La Rochelle, (2014).
- [143] Y. Iijima, S.I. Yoshida, H. Saitoh, H. Tanaka, K.I. Hirano, Hydrogen trapping and repelling in an Al-6 wt % Zn-2 wt % Mg alloy, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 5735–5738. doi:10.1007/BF01119730.
- [144] C. Meng, D. Zhang, L. Zhuang, J. Zhang, Correlations between stress corrosion cracking, grain boundary precipitates and Zn content of Al-Mg-Zn alloys, *J. Alloys Compd.* 655 (2016) 178–187. doi:10.1016/j.jallcom.2015.09.159.
- [145] C. Berne, Etude de la sensibilité à la corrosion sous contrainte de laitons biphasés - Conception d'un test accéléré d'évaluation de la sensibilité à la corrosion sous contrainte de composants de robinetterie gaz, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, (2015).
- [146] J. Courbon, J.-N. Theillout, Résistance des matériaux, *Tech. L'ingénieur*. (1988). <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=16443336>.
- [147] M.J. Robinson, Mathematical modelling of exfoliation corrosion in high strength aluminium alloys, *Corros. Sci.* 22 (1982) 775–790. doi:10.1016/0010-938X(82)90013-0.
- [148] A. Deschamps, Y. Brechet, Influence of quench and heating rates on the ageing response of an Al – Zn – Mg –(Zr) alloy, *Mat. Sci. and Eng. A* 251 (1998) 200–207.
- [149] J.C.F. Millett, N.K. Bourne, M.R. Edwards, The effect of heat treatment on the shock induced mechanical properties of the aluminium alloy, 7017, *Script. Mat.* 51 (2004) 967–971. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.07.020.
- [150] M. Gräf, E. Hornbogen, Observation of ductile fracture of an Al-Zn-Mg-alloy, *Acta Met.* 25 (1977) 883–889.
- [151] B.P. Lynch, Tensile Deformation and Fracture in High-Strength Al-Zn-Mg Alloys, *Met. Sci. J.* 7 (1973) 93–99.
- [152] I. Kirman, I. Kirman, N. Haven, I. Nickel, H. Treatment, F.T. Testing, The Relation Between Microstructure and Toughness in 7075 Aluminum Alloy, *Metall. Trans.* 2 (1971) 1761–1770.
- [153] G.M. Ludtka, D.E. Laughlin, The Influence of Microstructure and Strength on the Fracture

- Mode and Toughness of 7XXX Series Aluminum Alloys, *Metall. Trans. A* 13 (1982) 411-425.
- [154] S. Maitra, G.C. English, Mechanism of localized corrosion of 7075 alloy plate, *Metall. Trans. A* 12 (1981) 535-541. doi:10.1007/BF02648553.
- [155] S. Maitra, G.C. English, Environmental factors affecting localized corrosion of 7075-t7351 aluminum alloy plate, *Metall. Trans. A* 13 (1982) 161-166. doi:10.1007/BF02642428.
- [156] T. Ramgopal, P.I. Gouma, G.S. Frankel, Role of Grain-Boundary Precipitates and Solute-Depleted Zone on the Intergranular Corrosion of Aluminum Alloy 7150, *Corrosion* 58 (2002) 687-697. doi:10.5006/1.3287699.
- [157] P.L. Bensussan, D.A. Jablonski, R.M. Pelloux, A study of creep crack growth in 2219-T851, *Metall. Trans. A* 15 (1984) 107-120. doi:10.1007/BF02644392.
- [158] P.K. Poulouse, J.E. Morral, A.J. Mcevely, Stress Corrosion Crack Velocity and Grain Boundary Precipitates in an Al-Zn-Mg Alloy, *Mater. Trans.* 5 (1974) 1393-1400.
- [159] R.G. Song, W. Dietzel, B.J. Zhang, W.J. Liu, M.K. Tseng, A. Atrens, Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of an Al-Zn-Mg-Cu alloy, *Acta Mater.* 52 (2004) 4727-4743. doi:10.1016/j.actamat.2004.06.023.
- [160] J.R. Scully, G.A. Young, S.W. Smith, Hydrogen embrittlement of aluminum and aluminum-based alloys, in: *Gaseous Hydrog. Embrittlement Mater. Energy Technol.*, Elsevier, (2012) 707-768. doi:10.1533/9780857093899.3.707.
- [161] A.W. Thompson, Ductile fracture topography: Geometrical contributions and effects of hydrogen, *Metall. Trans. A* 10 (1979) 727-731. doi:10.1007/BF02658394.
- [162] J. Deleume, Facteurs métallurgiques et mécaniques contrôlant l'amorçage de défauts de corrosion sous contrainte dans l'alliage 718 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [163] S.P. Lynch, Comments on "A unified model of environment-assisted cracking," *Scr. Mater.* 61 (2009) 331-334. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.02.031.
- [164] M.C. Lafouresse, M.-L. de Bonfils-Lahovary, C. Charvillat, L. Oger, L. Laffont, C. Blanc, A Kelvin probe force microscopy study of hydrogen insertion and desorption into 2024 aluminum alloy, *J. Alloys Compd.* 722 (2017) 760-766. doi:10.1016/j.jallcom.2017.06.143.
- [165] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65-71. doi:10.1107/S0021889869006558.
- [166] Bruker, TOPAS V3: General profile and structure analysis software for powder diffraction data, in: *User's Man. (Bruker AXS, Karlsruhe, Ger)*, (2005).
- [167] S. Hata, H. Miyazaki, S. Miyazaki, M. Mitsuhashi, M. Tanaka, K. Kaneko, K. Higashida, K. Ikeda, Ultramicroscopy High-angle triple-axis specimen holder for three-dimensional diffraction contrast imaging in transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy* 111 (2011) 1168-1175. doi:10.1016/j.ultramic.2011.03.021.
- [168] G.K. Williamson, R.E. Smallman, The Use of Fourier Analysis in the Interpretation of X-ray Line Broadening from Cold-Worked Iron and Molybdenum, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 574-581. doi:10.1107/S0365110X54001879.
- [169] G.K. Williamson, R.E. Smallman, III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, *Philos. Mag.* 1 (1956) 37-41.
- [170] H. Adachi, Y. Miyajima, M. Sato, N. Tsuji, Evaluation of Dislocation Density for 1100

- Aluminum with Different Grain Size during Tensile Deformation by Using In-Situ X-ray Diffraction Technique, *Mater. Trans.* 56 (2015) 671–678. doi:10.2320/matertrans.L-M2015803.
- [171] G. Dini, R. Ueji, A. Najafizadeh, S.M. Monir-Vaghefi, Flow stress analysis of TWIP steel via the XRD measurement of dislocation density, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 2759–2763. doi:10.1016/j.msea.2010.01.033.
- [172] C. Luo, X. Zhou, G.E. Thompson, A.E. Hughes, Observations of intergranular corrosion in AA2024-T351: The influence of grain stored energy, *Corros. Sci.* 61 (2012) 35–44. doi:10.1016/j.corsci.2012.04.005.
- [173] A. Korchef, A. Kahoul, Corrosion Behavior of Commercial Aluminum Alloy Processed by Equal Channel Angular Pressing, *International Journal of Corrosion* 2013 (2013) 1-11. doi : 10.1155/2013/983261.
- [174] A. Laurino, E. Andrieu, J.-P. Harouard, J. Lacaze, M.-C. Lafont, G. Odemer, C. Blanc, Corrosion Behavior of 6101 Aluminum Alloy Strands for Automotive Wires, 160 (2013). doi:10.1149/2.080311jes.
- [175] G.I. Rosen, D. Juul Jensen, A.A. Hughes, N. Hansen, Microstructure and local crystallography of cold rolled aluminium, *Acta Metall.* 43 (1995) 2563–2579.
- [176] N. Takata, F. Yoshida, K. Ikeda, H. Nakashima, H. Abe, Abnormal Grain Growth of Off-Cube Grains in High Purity Aluminum Foils with Cube Texture, *Mater. Trans.* 46 (2005) 2975–2980. doi:10.2320/matertrans.46.2975.
- [177] G.C. Hasson, C. Goux, Interfacial energies of tilt boundaries in aluminium. Experimental and theoretical determination, *Scr. Metall.* 5 (1971) 889–894. doi:10.1016/0036-9748(71)90064-0.
- [178] F. Nadeau, Etude des conditions limitant la croissance anormale des grains dans les joints soudés par friction-malaxage lors du traitements thermique de l'alliage d'aluminium AA5083, *Maîtrise en génie de la métallurgie et des matériaux*, Québec, Canada, (2013).
- [179] C.E. Buckley, H.K. Birnbaum, Characterization of the charging techniques used to introduce hydrogen in aluminum, *J. Alloys Compd.* 330–332 (2002) 649–653. doi:10.1016/S0925-8388(01)01496-7.
- [180] S. Evers, C. Senöz, M. Rohwerder, Spatially resolved high sensitive measurement of hydrogen permeation by scanning Kelvin probe microscopy, *Electrochim. Acta.* 110 (2013) 534–538. doi:10.1016/j.electacta.2013.04.171.
- [181] M. Koyama, A. Bashir, M. Rohwerder, S. V. Merzlikin, E. Akiyama, K. Tsuzaki, D. Raabe, Spatially and Kinetically Resolved Mapping of Hydrogen in a Twinning-Induced Plasticity Steel by Use of Scanning Kelvin Probe Force Microscopy, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) C638–C647. doi:10.1149/2.0131512jes.
- [182] A. Fredholm, Monocristaux d'alliages base nickel: relation entre composition, microstructure et comportement en fluage a haute temperature, *Thèse de l'école des Mines de Paris*, (1987).
- [183] T. Malis, M.C. Chaturvedi, Grain-boundary segregation in an Al - 8 wt % Mg alloy, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 1479–1486.
- [184] E. Pouillier, Hydrogen-induced Intergranular Fracture of Aluminum-Magnesium Alloys, *Thèse de l'Ecole Nationale des Mines de Paris*, (2011).
- [185] H. Yamada, M. Tsurudome, N. Miura, K. Horikawa, N. Ogasawara, Ductility loss of 7075

- aluminum alloys affected by interaction of hydrogen, fatigue deformation, and strain rate, *Mater. Sci. Eng. A.* 642 (2015) 194–203. doi:10.1016/j.msea.2015.06.084.
- [186] G.M. Bond, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, The influence of hydrogen on deformation and fracture processes in high-strength aluminum alloys, *Acta Metall.* 35 (1987) 2289–2296. doi:10.1016/0001-6160(87)90076-9.
- [187] G.M. Scamans, Evidence for crack-arrest markings on intergranular stress corrosion fracture surfaces in Al-Zn-Mg alloys, *Metall. Trans. A.* 11 (1980) 846–850. doi:10.1007/BF02661215.
- [188] M.B. Kannan, V.S. Raja, Hydrogen embrittlement susceptibility of over aged 7010 Al-alloy, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 5495–5499. doi:10.1007/s10853-006-0287-1.
- [189] D. Nguyen, A.W. Thompson, I.M. Bernstein, Microstructural effects on hydrogen embrittlement in a high purity 7075 aluminum alloy, *Acta Metall.* 35 (1987) 2417–2425. doi:10.1016/0001-6160(87)90139-8.
- [190] T. Chida, Y. Hagihara, E. Akiyama, K. Iwanaga, S. Takagi, Comparison of Constant Load, SSRT and CSRT Methods for Hydrogen Embrittlement Evaluation Using Round Bar Specimens of High Strength Steels, *ISIJ Int.* 56 (2016) 1268–1275. doi:10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-565.
- [191] J.W. Watson, Y.Z. Shen, M. Meshii, Effect of cathodic charging on the mechanical properties of aluminum, *Metall. Mater. Trans. A.* 19 (1988) 2299–2304.
- [192] J. Chêne, A. Brass, Hydrogen transport by mobile dislocations in nickel base superalloy single crystals, *Scr. Mater.* 40 (1999) 537–542. doi:10.1016/S1359-6462(98)00451-5.
- [193] R.C. Frank, R.J. Lauf, C.J. Altstetter, Application of the McNabb-Foster Trapping Equations to the Diffusion of Oxygen in Dilute Niobium Alloys, 13 (1982) 539–543.
- [194] C. Panseri, F. Gatto, T. Federighi, Interaction between Solute Magnesium Atoms and Vacancies in Aluminium, *Acta Metall.* 6 (1958) 198–204.
- [195] G. Saada, Les défauts ponctuels produits par écrouissage dans les métaux, *Le J. Phys.* 24 (1963) 426.
- [196] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, Partie 2 : Métallurgie Physique, in: *Métallurgie - Du Minéral Au Matériau*.
- [197] P. Castano-Rivera, N.S. De Vincentis, R.E. Bolmaro, P. Bruzzoni, Relationship between Dislocation Density and Hydrogen Trapping in a Cold Worked API 5L X60 Steel, 8 (2015) 1031–1038. doi:10.1016/j.mspro.2015.04.165.
- [198] L.M. Foster, W.W. Hill, L.M. Foster, P.C. Division, N. Kensington, C. Syn-, Structures Revealed in Zone Refined Aluminum by Tritium Decoration, 1 (1970).
- [199] M. Ichimura, Y. Sasajima, M. Imabayashi, Grain boundary effect on diffusion of hydrogen in pure Aluminum, *Mater. Trans.* 32 (1991) 1109–1114.
- [200] N. Yazdipour, D.P. Dunne, E. V. Pereloma, Effect of Grain Size on the Hydrogen Diffusion Process in Steel Using Cellular Automaton Approach, *Mater. Sci. Forum.* 706–709 (2012) 1568–1573. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.1568.
-

Annexe A : Analyses à la microsonde

Des mesures locales de composition ont été réalisées par microsonde afin d'apporter des éléments de réponse sur la morphologie en feuillets des défauts de corrosion observés sur l'alliage 7046-T4. La **Figure annexe - 1** décrit la démarche employée. Dans un premier temps, une grille de mesures de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ a été réalisée avec un pas de $25 \mu\text{m}$ afin de mettre en évidence d'éventuelles ségrégations de composition. La **Figure annexe - 1b** montre une composition très homogène de l'alliage à l'exception de pics locaux de concentration en Fe qui correspondent au passage de la sonde au niveau des précipités intermétalliques grossiers au fer.

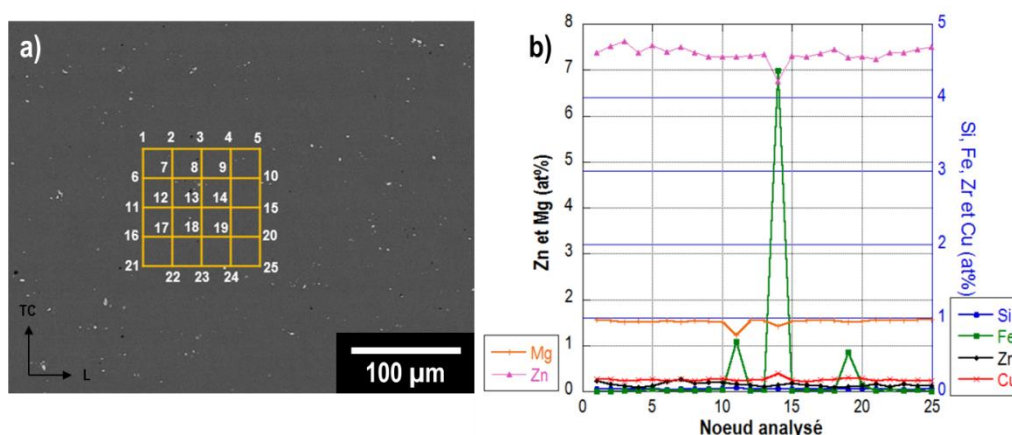


Figure annexe - 1 : a) Micrographie MEB de la zone analysée par microsonde et b) mesures correspondantes pour les principaux éléments d'alliage.

Dans un second temps, afin de détecter plus précisément les zones pertinentes à analyser, des échantillons (plan L-TC) ont été partiellement immergés dans NaCl 0,6 M, comme décrit sur la **Figure annexe - 2a**. De cette façon, il a été possible de repérer à la surface de l'alliage les zones où les feuillets de corrosion se forment (**Figure annexe - 2b**). Des analyses ont par la suite été réalisées à l'interface entre la zone corrodée et la zone saine, proche des défauts intéressants, sans toutefois démontrer d'enrichissement local en un quelconque élément d'alliage.

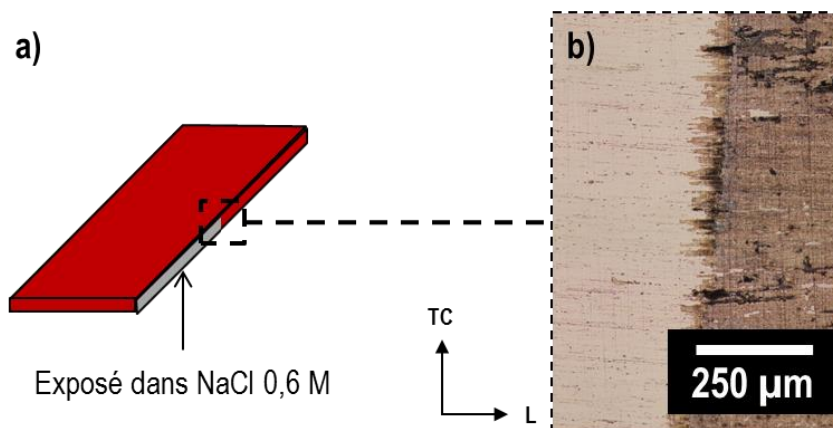


Figure annexe - 2 : a) Géométrie des échantillons utilisés pour les expositions en milieu NaCl 0,6 M et b) image en microscopie optique de la zone partiellement corrodée. Des pointés microsonde ont ensuite été réalisés à l'interface entre les deux zones.

Annexe B : Analyse de la profondeur de pénétration en hydrogène au SIMS

Avant d'envisager de réaliser des mesures par SKPFM, les profondeurs de pénétration de l'hydrogène au sein du matériau ont d'abord été analysées par SIMS, technique plus classiquement utilisée. Pour cela, une source d'ions césium a été utilisée sur une zone de 30 μm de diamètre.

Des échantillons de 7046 aux états T4 et T7-20 ont été préalablement chargés en hydrogène en milieu H_2SO_4 pendant 72 heures, selon le protocole décrit dans le manuscrit (paragraphe III.1.1). La surface de l'alliage a alors été progressivement abrasée et les quantités d'hydrogène et d'hydroxyde ont été mesurées simultanément. La **Figure annexe - 3** montre qu'un enrichissement en hydrogène très local, limité aux premiers microns sous la surface a été détecté. Cependant, pour toutes les mesures réalisées, les profondeurs d'hydrogène mesurées étaient toujours reliées à la présence d'oxygène : il est donc probable que seule la couche d'oxy-hydroxyde en surface ait été mise en évidence lors de ces analyses.

Une autre hypothèse qui a été proposée pour expliquer la faible épaisseur de la couche affectée par l'hydrogène est relative à la désorption d'hydrogène, du fait du vide poussé que requièrent les analyses SIMS. Cependant, comme cela a été discuté dans ce manuscrit, une partie de l'hydrogène qui pénètre dans l'alliage au cours du chargement cathodique est piégé dans la microstructure et ne devrait donc pas avoir désorbé. Finalement, il est également possible que les mesures réalisées n'aient pas été réalisées suffisamment en profondeur : comme cela a été discuté, l'hydrogène pénètre sur plus de 100 μm de profondeur. Dans tous les cas, les analyses SIMS ainsi menées n'auraient pas permis de réaliser des analyses aussi profondément dans la matière.

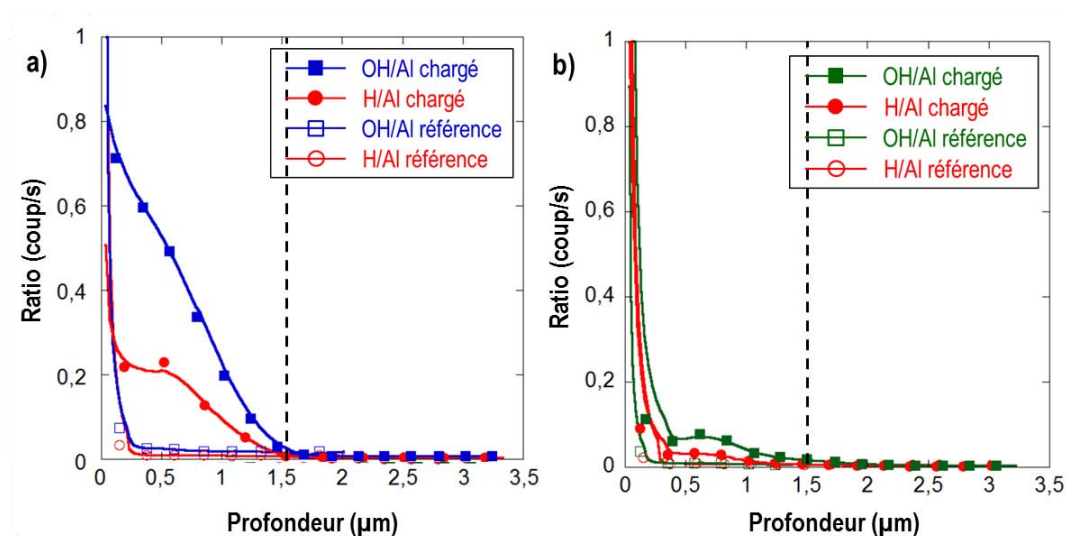


Figure annexe - 3 : Analyses SIMS réalisées en profondeur sur des échantillons de 7046 préalablement chargés en hydrogène pendant 72 heures en milieu H_2SO_4 : a) T4 et b) T7-20.

Annexe C : Développement d'une technique de chargement en hydrogène

Plusieurs paramètres expérimentaux ont été testés avant de parvenir à mettre au point une méthode de chargement en hydrogène par voie cathodique qui soit efficace. Deux milieux ont été sélectionnés après une étude de la littérature : NaOH et H₂SO₄. Pour ce qui concerne le premier milieu, les essais sont généralement réalisés par simple immersion, sans polarisation. La **Figure annexe - 4** met en évidence la morphologie de la surface après 72 heures de maintien dans NaOH à pH 10. Une attaque intragranulaire et une dissolution des particules intermétalliques grossières ont pu être observées. Sur la base de ces observations, il a donc été décidé de ne pas réaliser les chargements dans ce milieu.

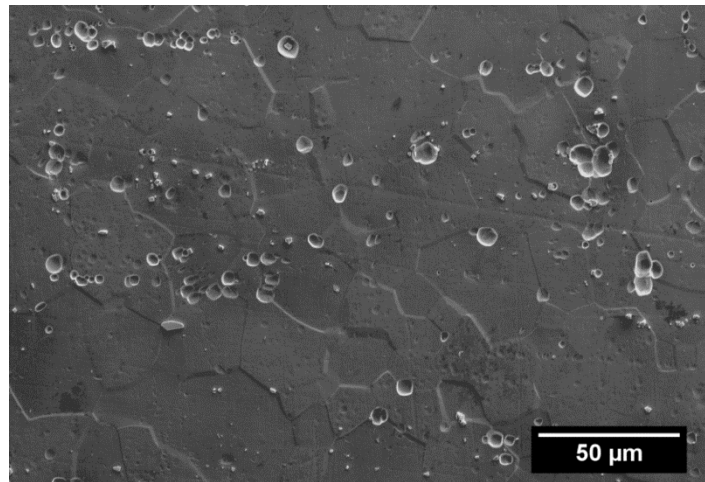


Figure annexe - 4 : Micrographie MEB de la surface de l'alliage après un maintien de 72 heures dans NaOH pH 10.

Des essais ont donc été réalisés en milieu H₂SO₄ à pH 2 sous polarisation cathodique. Le pH de la solution a été ajusté afin de respecter les limites de courant imposées par le potentiostat utilisé dans ces travaux. Initialement, un potentiel de -2 V/ECS a été appliqué afin d'imposer un potentiel localisé sur le palier de réduction de l'hydrogène. Toutefois, la **Figure annexe - 5a** montre que la surface des échantillons ainsi chargés présente une couche épaisse de couleur sombre. Des analyses complémentaires ont été réalisées par DRX afin de déterminer la composition de cette couche. La **Figure annexe - 5b** met en évidence la formation d'une couche correspondant à $Al_2SO_4(OH)_4 \cdot 7H_2O$ ou $Al_2(SO_4)_3(H_2O)_5$, c'est-à-dire, des couches de sulfate d'aluminium hydraté.

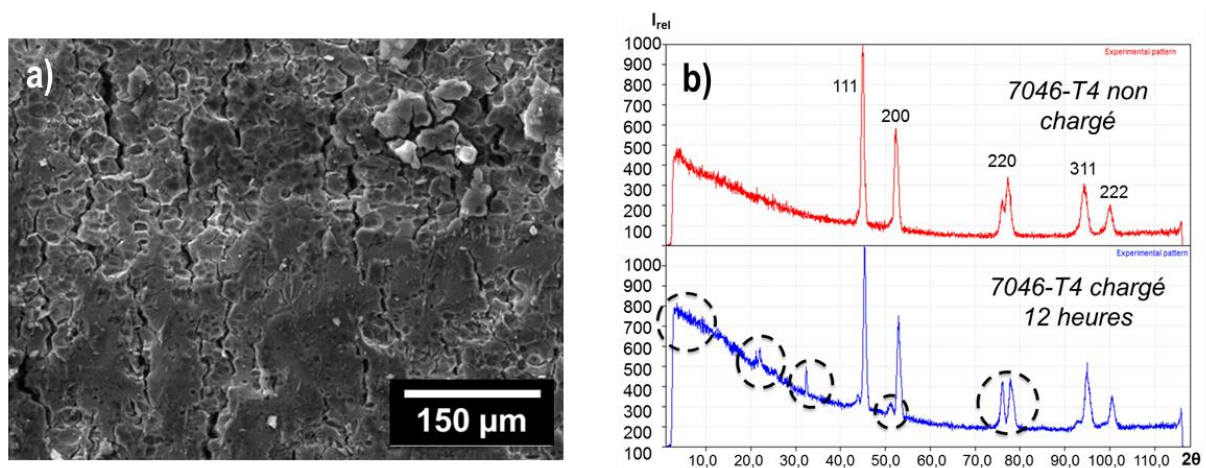


Figure annexe - 5 : a) Micrographie MEB de la surface de l'alliage chargé en milieu H_2SO_4 sous un potentiel cathodique de -2 V/ECS et b) analyses DRX de la couche « noire » formée en surface.

Par ailleurs, l'influence de cette couche sur la pénétration d'hydrogène a été évaluée par des mesures de quantité d'hydrogène dans l'alliage. La **Figure annexe - 6** met en évidence une forte quantité d'hydrogène présente dans l'alliage 7046-T4 ainsi chargé en hydrogène quand l'échantillon n'a pas été poli avant le dosage. En revanche, après polissage, il a été observé que la quantité d'hydrogène dans l'alliage est similaire à celle des échantillons de référence. La couche de sulfate qui se forme en surface agit donc comme un écran limitant la pénétration d'hydrogène. Par la suite, il a été observé que, pour un potentiel appliqué plus élevé de -1,450 V/ECS, cette couche ne se forme pas en surface, ce qui permet ensuite de faire effectivement pénétrer l'hydrogène dans le cœur du matériau, ce qui a été confirmé par les mesures réalisées par SKPFM.

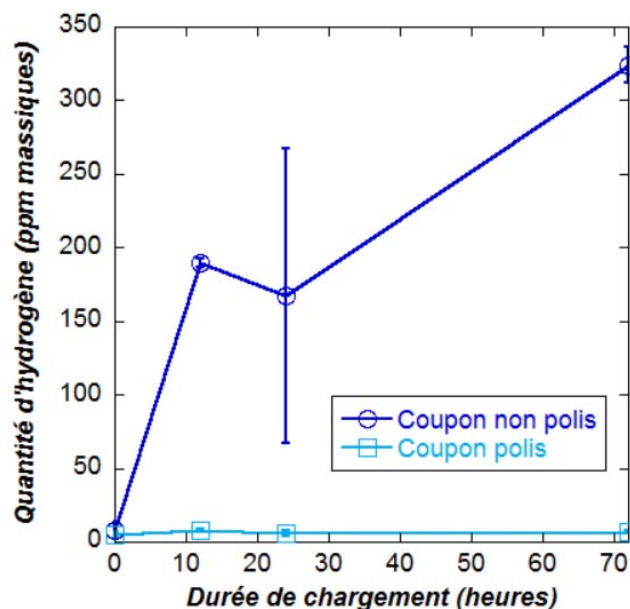


Figure annexe - 6 : Analyse comparative de la quantité d'hydrogène mesurée dans l'alliage 7046-T4 chargé pendant 72 heures en milieu H_2SO_4 sous un potentiel appliqué de -2 V/ECS avant et après polissage de l'extrême surface.

Annexe D : Influence de l'état de contrainte sur la profondeur de pénétration de l'hydrogène

L'effet de l'application d'une contrainte pendant le chargement en hydrogène sur la pénétration de cet élément a également été analysé. La **Figure annexe - 7a** décrit le montage réalisé pour ces essais : une lame de flexion de 7046-T4 a été maintenue à 80 %Rp_{0,2} en flexion 4 points et ainsi immergée en milieu H₂SO₄ sous polarisation cathodique. Par la suite, selon le protocole décrit dans ce manuscrit (paragraphe III.1.1), la profondeur de pénétration de l'hydrogène a été mesurée par SKPFM. La **Figure annexe - 7b** met en évidence une augmentation significative de la profondeur de pénétration lors du chargement sous contrainte. Sans contrainte, la profondeur maximale avait été mesurée à 280 µm sur l'alliage 7046-T4 pour 72 heures de chargement, tandis qu'ici, on mesure une profondeur de presque 600 µm.

Il semble donc que la contrainte a effectivement un effet sur la pénétration de l'hydrogène. Toutefois, cela entre en contradiction avec le fait que, lors des essais de CSC, aucun effet de la contrainte n'a pu être mis en évidence sur la profondeur des défauts et sur l'abattement des propriétés mécaniques. Il est important de noter ici que les essais sont réalisés à déformation imposée, ce qui implique un phénomène de relaxation. Lors de ces essais, il est donc possible qu'un mouvement des dislocations soit permis et, comme cela a été mis en évidence dans le paragraphe III.3.3, ce mouvement peut participer à un drainage de l'hydrogène vers le cœur du matériau.

D'autre part, un seul échantillon a été réalisé pour cette étude. Comme cela a été présenté dans le manuscrit, pour les mesures SKPFM, seuls les échantillons présentant les mêmes conditions de chargement ont été utilisés. Ici, cela n'a pas été possible.

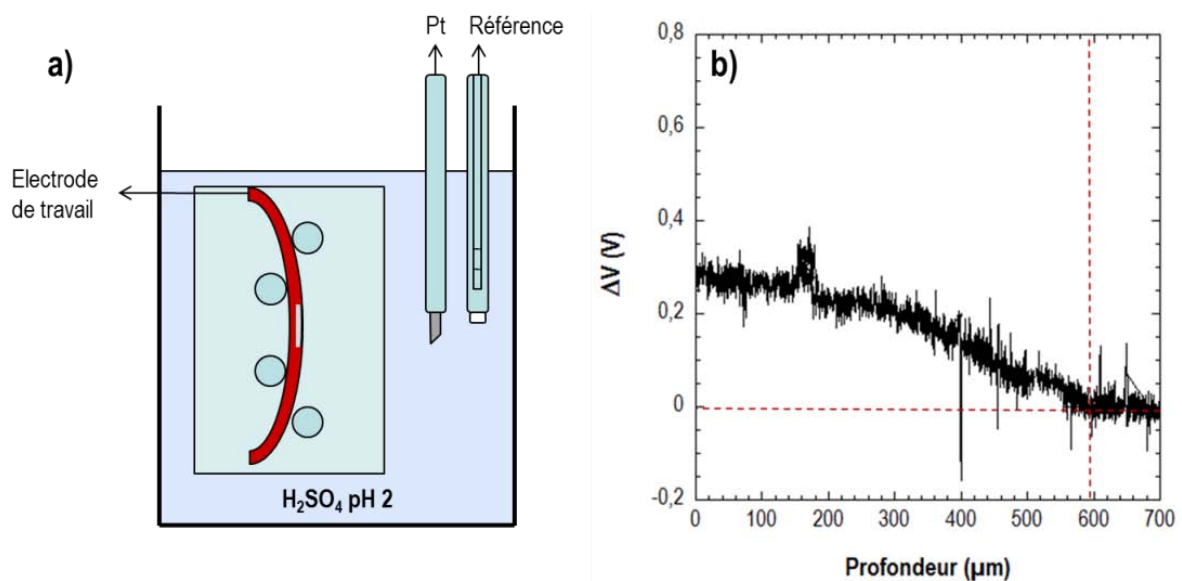


Figure annexe - 7 : a) Représentation schématique du montage expérimental dédié aux chargements en hydrogène en milieu H₂SO₄ sous contrainte et b) résultat des mesures réalisées au SKPFM sur un échantillon chargé sous contrainte pendant 72 heures.

Liste des figures

| | |
|--|---|
| Figure 1 : Potentiel d'application des alliages d'aluminium dans l'automobile [1]..... | 2 |
| Figure 2 : Comparaison des propriétés de différents alliages produits par Constellium..... | 3 |

Partie I

| | |
|---|----|
| Figure I- 1 : Evolution de la durée de vie en corrosion sous contrainte des alliages Al-Zn-Mg et Al-Zn-Mg-Cu [10]. | 10 |
| Figure I- 2 : Représentation schématique des traitements thermomécaniques spécifiques aux alliages d'aluminium à durcissement structural et de quelques microstructures intermédiaires. | 11 |
| Figure I- 3 : Distribution spatiale des dispersoïdes Al_3Zr après mise en solution et trempe à l'eau [18]..... | 13 |
| Figure I- 4 : Image haute résolution au MET de zones GPII observées selon l'axe de zone [110] dans l'alliage 7108 [30]. | 16 |
| Figure I- 5 : Image METHR selon l'axe de zone [100] d'un alliage Al-6.23Zn-2.8Mg-1.58Cu (traité 7h à 115°C puis 12h à 160°C) : à gauche, η' semi-cohérent ; à droite η non cohérent [40]. | 17 |
| Figure I- 6 : Micrographies MET de la microstructure au niveau d'un joint de grains dans l'alliage d'aluminium 7085 à l'état T6 (a et b) et à l'état T74 (c et d) [42]. | 18 |
| Figure I- 7 : Evolution des propriétés mécaniques de différents alliages d'aluminium de la série 7000 en fonction de la durée de maturation [20]. | 19 |
| Figure I- 8 : Contribution des mécanismes de cisaillement et de contournement au durcissement du matériau avec a) le mécanisme de cisaillement et b) le mécanisme de contournement d'Orowan [34,45]. R représente le rayon moyen des précipités et f, leur fraction volumique..... | 20 |
| Figure I- 9 : a) Evolution des propriétés mécaniques d'un alliage 7017 (faiblement allié en cuivre, Cu %pds \approx 0,12) en fonction de son état microstructural [46]. b) Evolution des propriétés mécaniques d'alliages 7046 étudiés dans la littérature en fonction du traitement thermomécanique appliqué (T4' et T7' [7] et T6 et T7 [6]). | 20 |
| Figure I- 10 : Faciès de rupture transgranulaire ductile d'un alliage 7085-T6 [42] (a) et zoom sur les précipités intermétalliques en fond de cupules d'un alliage 7017-T6 [46] (b)..... | 21 |
| Figure I- 11 : Comparaison des faciès de rupture de différents alliages 7000 : (a) et (b) faciès intergranulaire-ductile d'un alliage 7050-T6 [47], (c) faciès ductile à cupules d'un alliage 7017-T6 et (d) faciès transgranulaire fragile d'un alliage 7017-T4 [46]. | 22 |
| Figure I- 12 : Représentation schématique des processus de déformation avec (a) et sans (b) PFZ [48]. | 22 |

| | |
|---|----|
| Figure I- 13 : Evolution de quelques propriétés mécaniques et de la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium à durcissement structural [39]. | 25 |
| Figure I- 14 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium pur dans l'eau à 25°C [54]. | 26 |
| Figure I- 15 : Courbes de polarisation d'un alliage 7017 selon son état microstructural tracées en milieu NaCl 3,5 %pds (0,6 M) à une vitesse de balayage de 0,5 mV/s [46] et modification de la morphologie des défauts de corrosion correspondant respectivement aux potentiels de rupture Er1 (b) et Er2 (c) [13]. | 28 |
| Figure I- 16 : Influence des particules intermétalliques grossières sur un revêtement anodique : 2024 avec anodisation sulfurique [64] et 7050-T74 avec anodisation sulfurique [58]. | 29 |
| Figure I- 17 : Représentation schématique du système métal/ oxyde/ électrolyte proposé par Marcus et al. et évolution du potentiel au niveau : de la couche passive sans défaut (a), d'un joint de grain (b) et d'une zone localement dépassivée [53]. | 30 |
| Figure I- 18 : Mécanisme local de rupture du film passif piloté par la chute de potentiel à l'interface métal/oxyde au niveau d'une hétérogénéité de microstructure : a) effet du transfert cationique, b) effet du transfert anionique, c) et d) rôle des ions chlorures [55]. | 32 |
| Figure I- 19 : Schéma des mécanismes de propagation de la corrosion par piqures [78]. | 33 |
| Figure I- 20 : Morphologie des défauts de corrosion dans : a) un alliage AA7178-T6 équiaxe et b) un alliage AA7075-T6 laminé. Le tableau (c) donne la taille des grains dans les deux nuances [80]. | 33 |
| Figure I- 21 : a) Exemple de corrosion intergranulaire observée sur un alliage 7449 T651 [39], b) microstructure autour d'un joint de grains : focus sur les zones de potentiels différents et c) corrosion feuilletante observée sur un alliage 7046-T4 [6]. | 34 |
| Figure I- 22 : Représentation schématique des paramètres qui déterminent le comportement en corrosion sous contrainte. | 35 |
| Figure I- 23 : Différents types de sites d'initiation de la CSC : a) rayures d'usinage, b) fissures préexistantes, c) corrosion intergranulaire, d) piqure de corrosion [10]. | 36 |
| Figure I- 24 : Représentation schématique de l'expérience de Gruhl et Ratke pour mettre en évidence le rôle de l'hydrogène dans les processus de CSC des alliages 7000 [50]. | 38 |
| Figure I- 25 : a) Influence de la concentration en cuivre sur la vitesse de propagation des fissures de corrosion sous contrainte sur un alliage Al-6Zn-2Mg-XCu en milieu NaCl 0.6M [96] et b) effet de l'état de revenu sur le comportement en CSC d'alliages 7000 contenant différentes teneurs en Cu [86]. | 39 |
| Figure I- 26 : Image MEB du faciès de rupture d'un alliage 7050-T7 après traction à $\epsilon = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ dans une solution aérée de NaCl à 3% : A/ Défaut critique généré par la dissolution anodique et B/ Zone de clivage générée par l'hydrogène [94]. | 40 |

| | |
|---|----|
| Figure I- 27 : Images en topographie (a) et en KFM (b) réalisées autour d'un défaut de corrosion intergranulaire sur un alliage 2024-T351 après exposition en milieu NaCl 1M [99]. Analyses SIMS de l'hydrogène (a) et de l'oxygène (b) autour de défauts de corrosion intergranulaires observés sur le plan TL d'un alliage 2024-T351 après immersion en milieu NaCl 1M [100]. | 44 |
| Figure I- 28 : Structure CFC et sites interstitiels octaédriques et tétraédriques [45]. | 46 |
| Figure I- 29 : Représentation schématique des sites de piégeage de l'hydrogène à l'échelle atomique (A) et à l'échelle microscopique (B) dans les matériaux [108]. C) Représentation schématique des énergies impliquées dans la diffusion et le piégeage de l'hydrogène [109]..... | 47 |
| Figure I- 30 : Evolution de l'allongement à rupture de l'alliage 7050 aux états T6 et T74 en traction lente ($3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$), à l'air, en milieu NaCl 3% au potentiel libre E_0 et avec application d'un potentiel cathodique E_c [94]. | 49 |
| Figure I- 31 : Micrographies MEB obtenues sur un AA7108 chargé en hydrogène puis rompu en traction à une vitesse de déformation de 10^{-5} s^{-1} : a) rupture intergranulaire fragile observée à l'état T4 b) rupture transgranulaire fragile observée à l'état T6 [112]. | 50 |
| Figure I- 32 : Courbes de polarisation tracées en milieu NaCl 0,5 M pour un alliage 7075-T6 après a) 0 heure, b) 6 heures, c) 12 heures et d) 24 heures de chargement en hydrogène dans une solution d'acide sulfurique et de méthanol. Les micrographies optiques a) et d) sont lettrées suivant le code appliqué sur les courbes de polarisation [118]. | 51 |
| Figure I- 33 : Représentation schématique du modèle de Lynch (modèle AIDE) [108]. | 53 |
| Figure I- 34 : Synthèse des résultats de TDS sur un alliage 2024 : quantité totale d'hydrogène associée à chacun des sites de piégeage en fonction du taux d'écrouissage (T1 : hydrogène diffusible, T2, T3 et T4 : pièges irréversibles avec T3 associé aux dislocations et T4 à la phase S) [132]. | 54 |
| Figure I- 35 : Evolution de la distance inter-dislocations dans un acier austénitique 310S sollicité en traction dans un MET sans atmosphère d'hydrogène (dislocations en noir) et avec atmosphère d'hydrogène (dislocations en blanc) [134]. | 54 |
| Figure I- 36 : fissuration induite par augmentation locale de plasticité, d'après Magnin (CEPM) [54]. | 56 |
| Figure I- 37 : Spectres de TDS tracés pour un alliage 2024 mis en solution puis trempé (QA) et sur un alliage mûré (SQA) après avoir été exposé 6h et 12h en milieu EXCO [132]. | 58 |
| Figure I- 38 : Evolution du nombre de publications relatives à la fragilisation par l'hydrogène dans les alliages d'aluminium Al-Zn-Mg sur ScienceDirect. | 61 |

Partie II

| | |
|--|----|
| Figure II- 1 : Micrographie MEB de la surface du métal au cours d'une abrasion au FIB. | 70 |
| Figure II- 2 : Observation au Microscope optique d'une lame MET en alliage 7046-T4 : a) zone polie par voie électrolytique et b) agrandissement au niveau de la zone transparente aux électrons. . | 71 |

| | |
|--|----|
| Figure II- 3 : a) Géométrie des éprouvettes de tractions usinées suivant la direction de sollicitation TL et b) observation au MO en lumière polarisée du bord d'une éprouvette en 7046-T4 usinée par électroérosion après attaque électrochimique en milieu HBF_4 | 72 |
| Figure II- 4 : Représentation d'une courbe de traction et des grandeurs extraites. | 72 |
| Figure II- 5 : Schéma du montage à 3 électrodes employé pour les essais électrochimiques..... | 73 |
| Figure II- 6 : Description de la machine de CSC développée au CIRIMAT [145]..... | 76 |
| Figure II- 7 : a) Représentation schématique d'une lame de flexion masquée avec ses dimensions. b) Photographie d'un bâti de flexion 4 points utilisé dans cette étude et paramètres nécessaires au calcul de la flèche. c) Représentation schématique d'un montage de CSC à déformation imposée avec suivi du potentiel de corrosion. | 78 |
| Figure II- 8 : a) Photo du doseur Bruker G8 GALILEO utilisé pour cette étude ainsi que des creusets en graphite (b), des filtres (c) et des échantillons (d). Les photographies e) et f) montrent respectivement un échantillon correctement fondu et un échantillon qui s'est oxydé trop rapidement et a mal fondu. | 79 |
| Figure II- 9 : Evolution de la quantité d'hydrogène mesurée avec le doseur Bruker G8 GALILEO dans l'alliage 7046-T4 sain en fonction de la masse des échantillons | 80 |
| Figure II- 10 : Représentation schématique des traitements de durcissement structural appliqués à l'alliage 7046 à l'état T4 et à l'état T7-20. | 84 |
| Figure II- 11 : Observations en microscopie optique en lumière polarisée a) Image d'un alliage Al-Zn-Mg à l'état T3 fournie par C-TEC. Images de la tôle d'alliage d'aluminium 7046 étudié après attaque électrochimique dans HBF_4 : b) Photomontage permettant de visualiser la tôle en surface et c) photomontage montrant une section complète dans le plan TC-TL..... | 85 |
| Figure II- 12 : Evolution du facteur d'allongement des grains suivant le plan de la tôle considéré. | 86 |
| Figure II- 13 : a) Observation en microscopie optique de l'alliage 7046 poli miroir au grade $1\ \mu\text{m}$. b) Cliché MET de la microstructure de l'alliage 7046-T4 permettant de visualiser un groupement de précipités intermétalliques grossiers principalement constitués d'Al et de Fe. Le tableau (c) donne les résultats des analyses EDS correspondant aux pointés numérotés de 1 à 4 sur le cliché MET..... | 87 |
| Figure II- 14 : Images MET d'un précipité Al_3Fe (a) et d'un précipité Al_3Ti (d) ; clichés de diffraction associés au précipité Al_3Fe observé selon l'axe de zone [100] (b) et au précipité Al_3Ti selon l'axe de zone [001] (e) ; diagrammes de diffraction calculés par le logiciel CARINE pour Al_3Fe (c) et Al_3Ti (f). | 88 |
| Figure II- 15 : a) Densité surfacique de précipités intermétalliques grossiers dans les différents plans de la tôle (d'après des photos MEB en ne considérant que les précipités de plus de $0,5\ \mu\text{m}^2$) et b) diagrammes de Tukey représentant la taille des précipités en fonction du plan de la tôle.. | 89 |

| | |
|---|-----|
| Figure II- 16 : Ensemble d'images MET focalisées sur des dispersoïdes à différents grossissements (a,b et c) et transformée de Fourier obtenue à partir de l'image haute résolution d'un de ces précipités orienté dans la direction [711]. | 90 |
| Figure II- 17 : Images MET de joints de grains dans l'alliage 7046 : a) et b) à l'état T4 et c) et d) à l'état T7-20. Ces images sont accompagnées de tableaux résumant les analyses EDX au niveau : 1) d'un précipité intergranulaire, 2) de la PFZ et 3) de la matrice de l'alliage à l'état T7-20. e) Image MET haute résolution d'un précipité durcissant η ; f) transformée de Fourier correspondante avec \bullet la diffraction de la matrice orientée en axe [001] et \circ la diffraction du précipité η orienté en axe [215] et comparaison avec la base de données du logiciel CARINE. | 91 |
| Figure II- 18 : Comparaison des propriétés mécaniques de l'alliage 7046-T4 dans les directions de sollicitation L et TL. | 93 |
| Figure II- 19 : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 : a) évolution de la dureté en fonction de la durée du traitement thermique à 150 °C et b) comparaison des courbes de traction de l'alliage à l'état T4 et à l'état T7-20. | 94 |
| Figure II- 20 : Micrographies MEB du faciès de rupture d'un alliage 7046-T4 : a) faciès global, b) agrandissement localisé dans le cœur de l'éprouvette, c) agrandissement au niveau d'une zone de rupture intergranulaire-ductile et d) agrandissement au niveau d'une cupule formée autour d'un précipité intermétallique grossier. Les micrographies e) et f) montrent une zone de rupture par quasi-clivage. | 96 |
| Figure II- 21 : Micrographies MEB du faciès de rupture d'un alliage 7046-T7-20 : a) faciès global, b) agrandissement localisé dans le cœur de l'éprouvette, c) agrandissement au niveau d'une zone de ductilité à l'échelle des précipités intermétalliques et d) agrandissement au niveau d'une zone de nanoductilité. Les micrographies e) et f) montrent un agrandissement sur des zones de cisaillement localisé au niveau de la zone de striction. | 98 |
| Figure II- 22 : Evolution du potentiel de corrosion, E_{corr} , de l'alliage 7046-T4 (surface exposée correspondant au plan L-TL) au cours d'une exposition au milieu NaCl 0.6 M pour différentes conditions d'exposition. | 102 |
| Figure II- 23 : Evolution du potentiel de corrosion E_{corr} de l'alliage 7046-T4 en fonction de la durée de maintien dans NaCl 0,6 M. | 103 |
| Figure II- 24 : Comparaison du potentiel de corrosion de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 dans les différents plans de la tôle après 1 heure d'exposition en milieu NaCl 0,6 M. 10 mesures ont été réalisées pour chaque cas. | 104 |
| Figure II- 25 : Comparaison des courbes de polarisation de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20. | 105 |
| Figure II- 26 : Observations en microscopie optique de la surface de l'alliage 7046 à l'état T4 (a et c) et à l'état T7-20 (b et d) après 1 heure (a et b) et 72 heures (c et d) d'exposition au potentiel de | |

corrosion en milieu NaCl 0,6 M. Observations en coupe dans le plan L-TC de ces mêmes défauts de corrosion pour l'alliage 7046 aux états T4 immergé 1 heure (e) et T7-20 immergé 72 heures (f).

| | |
|---|-----|
| | 106 |
| Figure II- 27 : Observations en microscopie optique de la surface de l'alliage 7046 après polarisation anodique en milieu NaCl 0,6 M : à l'état T4, dans les plans L-TL (a et c) et L-TC (b et d) et à l'état T7-20 dans le plan L-TL (e) et L-TC (f). Les surfaces des échantillons sur les micrographies (a) et (b) sont présentées brutes d'exposition, sans prépolissage de la surface. | 109 |
| Figure II- 28 : Comparaison des courbes de polarisation de l'alliage 7046-T4 selon le plan d'exposition : a) en prenant en compte la surface totale exposée au milieu corrosif, b) en prenant en compte la fraction surfacique de précipités intermétalliques grossiers dans chaque plan.... | 111 |
| Figure II- 29 : Observations en microscopie optique de la surface de l'alliage 7046-T4 (plan L-TL) : a) avant exposition au milieu corrosif et b) après 15 minutes d'exposition au potentiel de corrosion. Les micrographies MEB c) et d) montrent la dissolution de la matrice autour des précipités intermétalliques grossiers après 15 minutes d'exposition au milieu corrosif au potentiel de corrosion. | 111 |
| Figure II- 30 : Evolution de la morphologie des défauts de corrosion à différents stades de polarisation (a) de l'alliage 7046 à l'état T4. Les micrographies ont été obtenues au MO après exposition en milieu NaCl 0,6 M : b) à E_{corr} , c) entre E_{corr} et E_1 , c) entre E_1 et E_2 , d) après E_2 et f1) et f2) en fin de polarisation dans les plans L-TC et T-TL respectivement. | 113 |
| Figure II- 31 : a) Comparaison des courbes de polarisation tracées en milieu NaCl 0,6 M pour l'alliage 7046-T4 avec et sans ASL et micrographies MEB respectives b) et c) après découpe au FIB. | 114 |
| Figure II- 32 : Courbes de polarisation de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 tracées après 15 minutes et 72 heures de maintien à l'OCP. | 116 |
| Figure II- 33 : Micrographie MEB d'une coupe réalisée au FIB de la surface de l'alliage 7046-T4 après 15 minutes d'exposition en milieu NaCl 0,6 M. | 116 |
| Figure II- 34 : Observations en microscopie optique de coupes dans le plan L-TC de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) après essais de corrosion intergranulaire accélérés. | 117 |
| Figure II- 35 : Observations en microscopie optique du plan L-TL de l'alliage 7046-T4 après exposition en milieu NaCl 0,6 M. On observe le développement de phénomènes de corrosion intergranulaire sous le vernis qui protège la face L-TC. a) vue générale et b) zoom sur certains défauts de corrosion intergranulaire. | 118 |
| Figure II- 36 : Représentation schématique des mécanismes de corrosion par piqure dans l'alliage 7046 – Conclusion graphique. | 120 |

| | |
|--|-----|
| Figure II- 37 : Evolution de la force et de la déformation pendant le maintien de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 à 80%Rp _{0,2} (a) et Rp _{0,2} (b). Les résultats de deux essais sont représentés pour l'alliage à l'état T7-20 dans le cas b)..... | 122 |
| Figure II- 38 : Micrographies MEB des surfaces de rupture de l'alliage 7046 rompu à l'air à la suite d'un maintien à Rp _{0,2} : à l'état T4 (a, c et d) et à l'état T7-20 (b)..... | 123 |
| Figure II- 39 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction de la durée d'exposition dans NaCl 0,6 M pour l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 sollicité à 80%Rp _{0,2} | 124 |
| Figure II- 40: Observations en microscopie optique de coupes dans le plan TL-TC de l'alliage 7046 aux états T4 (a et b) et T7-20 (c et d) après 72 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M, les éprouvettes étant maintenues sous contrainte à 80%Rp _{0,2} pendant toute la durée de l'essai ... | 124 |
| Figure II- 41 : Courbes de polarisation de l'alliage 7046-T4 tracées dans le domaine anodique en milieu NaCl 0,6 M pendant une sollicitation en flexion 4 points à 80%Rp _{0,2} | 125 |
| Figure II- 42 : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) en fonction de la durée de pré-exposition en CSC..... | 127 |
| Figure II- 43 : Courbes comparatives de l'évolution de l'indice I _{CSC} et de la quantité d'hydrogène en fonction de la durée d'exposition en milieu NaCl 0,6 M sous un charge imposée en traction à 80%Rp _{0,2} pour l'alliage 7046-T4 (a) et T7-20 (b)..... | 129 |
| Figure II- 44 : Micrographies MEB d'un faciès de rupture de l'alliage 7046-T4 rompu en traction à 10 ⁻³ s ⁻¹ après 72 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M à 80%Rp _{0,2} : a) faciès global, b) agrandissement au niveau d'une zone de rupture fragile, c) agrandissement au niveau d'une zone de rupture fragile intergranulaire, d) agrandissement au niveau d'une zone de rupture fragile transgranulaire et e) et f) zones de ductilité exacerbée autour des zones de rupture fragiles... | 132 |
| Figure II- 45 : Micrographies MEB d'un faciès de rupture de l'alliage 7046-T7-20 rompu en traction à 10 ⁻³ s ⁻¹ après 72 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M à 80%Rp _{0,2} : a) faciès global, b) et c) agrandissements au niveau d'une zone de rupture fragile, d) et e) agrandissement au niveau de zones de rupture fragiles transgranulaires et f) zone de cisaillement. | 133 |
| Figure II- 46 : a) Evolution du pourcentage de zones de rupture fragile intergranulaire et transgranulaire sur les faciès de rupture de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 (a) et évolution de l'indice de fragilisation en surface (b) en fonction de la durée d'exposition en CSC. | 134 |
| Figure II- 47 : Micrographies MEB de la surface de l'alliage 7046 aux états T4 (a, b et c) et T7-20 (d, e et f) rompu en traction sans pré-exposition (a et d) et après pré-exposition au milieu NaCl pendant 1 heure (b et e) et 5 heures (c et f) en CSC à 80%Rp _{0,2} | 135 |
| Figure II- 48 : Micrographies MEB de fissures en surface des éprouvettes de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) après 72 heures d'exposition en CSC et rupture à l'air en traction à 10 ⁻³ s ⁻¹ . On note la présence de zone intergranulaire à l'état T4 et transgranulaire à l'état T7-20 dans la fissure. Observations en microscopie optique de coupes des fissures dans le plan TL-TC pour | |

| | |
|--|-----|
| l'alliage 7046-T4 avant (c) et après attaque électrochimique dans HBF_4 (e) et de l'endommagement pour le 7046-T7-20 (d)..... | 138 |
| Figure II- 49 : Représentation schématisée des mécanismes de CSC dans l'alliage 7046 – Conclusion graphique du chapitre II-3 | 140 |
| Figure II- 50 : a) Photographie du montage à trois électrodes utilisé pour les chargements cathodiques en milieu H_2SO_4 et b) zoom sur une électrode de travail. | 148 |

Partie III

| | |
|--|-----|
| Figure III- 1 : a) Représentation schématisée du dispositif de mesure de l'AFM ; b) Comparaison du mode contact et du mode tapping ; c) Evolution des interactions entre la pointe et l'échantillon lors de l'approche..... | 149 |
| Figure III- 2 : a) Photographie de l'AFM utilisé et b) zoom sur la platine sur laquelle repose l'échantillon. c) Représentation schématisée et dimensions des coupons de chargement analysés à l'AFM-KFM ; d) représentation schématisée des étapes d'analyse dans le plan TC-TL ; e) images topographiques et f) représentation du potentiel de surface. | 151 |
| Figure III- 3 : Représentation schématisée des vitesses de déformation appliquées au cours des essais de traction lente. | 153 |
| Figure III- 4 : a) Schéma des éprouvettes utilisées pour les essais de traction sous vide. Photographies d'une éprouvette (b) et du montage utilisé pour réaliser les essais de traction sous vide (c)..... | 154 |
| Figure III- 5 : Représentation schématisée du principe de l'extensométrie laser..... | 154 |
| Figure III- 6 : Représentation schématisée des traitements thermiques appliqués dans cette étude. Les noms des états T7 font référence à la durée du traitement à 150 °C. Chacun d'entre eux a été suivi d'une maturation de deux semaines. | 158 |
| Figure III- 7 : Micrographies MET de l'alliage 7046 à l'état T7-5 (a, c et e) et à l'état T7-48 (b, d et f). | 159 |
| Figure III- 8 : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 en fonction de la durée de revenu à 150 °C : a) dureté Vickers et b) courbes de traction..... | 160 |
| Figure III- 9 : Faciès de rupture de l'alliage 7046 à l'état T7-5 au cœur (a) et en bord (c) et à l'état T7-48 au cœur (b) et en peau (d). | 162 |
| Figure III- 10 : Evolution du comportement électrochimique de l'alliage 7046 en fonction de la durée de revenu à 150 °C : a) évolution d' E_{corr} et b) comparaison des courbes de polarisation. | 163 |
| Figure III- 11 : Surface de l'alliage 7046-T7-5 (a) et T7-48 (b) après 24 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M. | 164 |
| Figure III- 12 : Evolution de la surface de l'alliage 7046-T4 soumis à différents taux de précrouissage : 3 % (a), 7 % (b), 10 % (c et e) et 14 % (d et f). | 165 |

| | |
|---|-----|
| Figure III- 13 : Evolution de la densité de dislocations calculée à partir des mesures DRX en fonction de la déformation appliquée. | 167 |
| Figure III- 14 : Evolution des courbes de polarisation de l'alliage 7046-T4 après pré-écrouissage à différents taux de déformation..... | 168 |
| Figure III- 15 : Evolution de la morphologie des défauts de corrosion à la surface de l'alliage 7046-T4 après 24 heures d'exposition à E_{corr} en milieu NaCl 0,6 M : non pré-écroui (a) et pré-écroui à 3 % (b), 5 % (c) et 7 % (d) de déformation. | 169 |
| Figure III- 16 : Observations en microscopie optique de l'alliage 7046 traité pendant 48 heures à 550 °C puis trempé à l'eau pendant 8 minutes : a) dans le plan L-TL et b) dans le plan L-TC. Ces images ont été obtenues par observation sous lumière polarisée après attaque électrochimique des échantillons dans le réactif de Flick. Le tableau c) résume les résultats des mesures EDS quantitatives réalisées au MEB dans les zones annexées sur la figure b..... | 171 |
| Figure III- 17 : Image MET de la microstructure de l'alliage 7046-T4 après un traitement thermique de 550 °C pendant 48 heures, une trempe à l'eau et une maturation de 15 jours..... | 172 |
| Figure III- 18 : Evolution de la dureté Vickers de l'alliage 7046-T4 en fonction de la durée de maturation après un traitement thermique de 550 °C pendant 48 heures et une trempe à l'eau. | 172 |
| Figure III- 19 : Courbes de polarisation de l'alliage 7046 aux états T4, T7-5, T7-20 et T7-48 tracées dans le domaine cathodique en milieu H_2SO_4 | 176 |
| Figure III- 20 : Evolution des quantités d'hydrogène globales mesurées dans l'alliage 7046 après 72 heures de chargement en H en milieu H_2SO_4 en fonction de la durée de revenu. | 177 |
| Figure III- 21 : Evolution au cours du temps du potentiel de corrosion mesuré en milieu NaCl 1 mM de l'alliage 7046-T4 sain et chargé en H pendant 72 heures en milieu H_2SO_4 | 178 |
| Figure III- 22 : Evolution du potentiel de surface de l'alliage 7046 sain sans distinction d'état métallurgique. Les mesures corrigées correspondent à la différence ΔV entre le potentiel mesuré à une profondeur x et la moyenne arithmétique V_∞ des valeurs de potentiel mesurées dans la zone non affectée par l'hydrogène..... | 179 |
| Figure III- 23 : Comparaison de l'évolution de la topographie et du potentiel de surface sur 80 μm de profondeur. Les lignes analysées sont représentées en pointillés sur les images situées sous le graphique. On note la bonne corrélation entre les perturbations notables de potentiel et la présence de particules intermétalliques grossières..... | 180 |
| Figure III- 24 : a) Evolution du potentiel de surface de l'alliage 7046-T4 en fonction de la profondeur depuis la surface chargée en H pendant 72 heures en milieu H_2SO_4 . Des mesures réalisées sur deux échantillons ont été comparées, la ligne en trait plein représente la moyenne mobile pondérée des points obtenus au SKPFM. La figure b) montre la bonne corrélation entre la seconde loi de Fick et les nuages de points expérimentaux..... | 182 |

| | |
|--|-----|
| Figure III- 25 : Profil de diffusion théorique de l'hydrogène pour une durée de chargement de 72 heures et un coefficient de diffusion apparent de $2,4.10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. | 183 |
| Figure III- 26 : Evolution du potentiel de surface en fonction de la profondeur depuis la surface chargée en H en milieu H_2SO_4 : a) 7046-T4 chargé pendant 24 heures et 72 heures et b) 7046-T7-20 chargé pendant 72 heures et 260 heures. Les figures c) et d) présentent les profils théoriques de diffusion de l'hydrogène qui s'adaptent le mieux aux profondeurs de pénétration mesurées expérimentalement pour les états T4 et T7-20 respectivement. | 185 |
| Figure III- 27 : (a) Evolution du potentiel de surface de l'alliage 7046 chargé pendant 72 heures en H en milieu H_2SO_4 en fonction de son état métallurgique et (b) Evolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage 7046 en fonction de son état métallurgique. | 188 |
| Figure III- 28 : Micrographies MEB des zones chargées en hydrogène des faciès de rupture de l'alliage 7046 à l'état T4 (a), T7-5 (b), T7-20 (c) et T7-48 (d). Les échantillons ont été chargés pendant 72 heures en milieu H_2SO_4 . Les essais de traction ont été réalisés immédiatement après chargement. | 189 |
| Figure III- 29 : Evolution du potentiel de surface de l'alliage 7046-T4 (a) et T7-20 (b) chargé pendant 72 heures en H en milieu H_2SO_4 et ayant désorbé 1 mois à l'air ambiant. | 191 |
| Figure III- 30 : Evolution des profils SKPFM obtenus après différentes durées de désorption sur l'alliage 7046-T4 chargé cathodiquement pendant 24 heures. | 192 |
| Figure III- 31 : Micrographie MEB du faciès de rupture de l'alliage 7046-T4 chargé en hydrogène pendant 24 heures et rompu en traction à 10^{-3} s^{-1} immédiatement après chargement. | 193 |
| Figure III- 32 : Evolution des courbes de traction de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) en fonction de la vitesse de déformation appliquée. | 196 |
| Figure III- 33 : Evolution de l'indice de sensibilité à la vitesse de déformation pour l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20. | 196 |
| Figure III- 34 : Micrographies MEB des faciès de rupture de l'alliage 7046-T7-20 après traction à l'air à 10^{-5} s^{-1} (a) et à 10^{-6} s^{-1} (b et c). La micrographie d) met en évidence une fissure formée à la surface d'une éprouvette rompue à 10^{-6} s^{-1} à l'air. | 200 |
| Figure III- 35 : Micrographies MEB des faciès de rupture de l'alliage 7046-T4 après traction à l'air à 10^{-6} s^{-1} (a). Les micrographies b) et c) offrent des agrandissements des zones de rupture fragile. | 200 |
| Figure III- 36 : Comparaison des courbes de traction de l'alliage 7046 aux états T4 (a) et T7-20 (b) à l'air et sous vide tracées à des vitesses de déformation de 10^{-3} et 10^{-6} s^{-1} . | 201 |
| Figure III- 37 : Micrographies MEB des faciès de rupture de l'alliage 7046 rompu en traction sous vide à 10^{-6} s^{-1} : a), b), c) et d) pour l'état T4 et e) et f) pour l'état T7-20. | 203 |

| | |
|---|-----|
| Figure III- 38 : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage 7046-T4 (a) et T7-20 (b) avec et sans hydrogène (pré-exposition au milieu NaCl) en fonction de la vitesse de déformation. Essais de traction réalisés à l'air..... | 204 |
| Figure III- 39 : Evolution de l'indice de sensibilité à la CSC pour les alliages 7046-T4 et T7-20 soumis à un essai de traction à l'air après respectivement 1 heure et 72 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M. | 206 |
| Figure III- 40 : Fractographies des bords de l'alliage 7046 T4 (a), T4-3 (b), T4-5 (c) et T4-7 (d) après exposition en milieu NaCl 0,6 M pendant 24 heures puis rupture en traction à l'air à 10^{-3} s^{-1} . Les lignes blanches en pointillés délimitent les zones de rupture fragile..... | 208 |
| Figure III- 41 : Evolution de l'allongement à rupture et de la fraction surfacique des zones de rupture intergranulaires et transgranulaires fragiles de l'alliage 7046 non pré-écroui et pré-écroui à 3, 5 et 7% de déformation après 24 heures d'exposition en milieu NaCl 0,6 M. Les pourcentages indiqués offrent une comparaison des proportions de zones intergranulaire et transgranulaire. L'abattement des propriétés mécaniques est à comparer à l'allongement à rupture de l'alliage sain, présenté comme référence. | 209 |
| Figure III- 42 : Profils de potentiel de surface obtenus au SKPFM sur l'alliage 7046 écroui à 0, 3, 5 et 7 % de déformation..... | 210 |
| Figure III- 43 : Evolution du coefficient de diffusion de l'aluminium en relation avec la densité de dislocations dans l'alliage 7046-T4..... | 212 |
| Figure III- 44 : Profil de potentiel obtenu au SKPFM sur l'alliage 7046-T4b préalablement chargé cathodiquement en hydrogène en milieu H_2SO_4 pendant 72 heures. 2 zones de mesure ont été comparées..... | 215 |
| Figure III- 45 : Représentation schématique de la diffusion réticulaire dans les grains selon l'état métallurgique (T4 ou T7-20) de l'alliage. Considérant que les précipités intermétalliques grossiers et les dispersoïdes jouent un rôle comparable dans les deux microstructures, dans le cas du T7-20, la présence supplémentaire de précipités durcissants par rapport à l'état T4 rend plus difficile la diffusion interstitielle : le parcours de l'hydrogène pour se déplacer d'une même profondeur est donc plus long à l'état T7-20 | 217 |
| Figure III- 46 : Représentation schématique des mécanismes de diffusion intergranulaire en lien avec l'état métallurgique. A l'état T4, l'hydrogène se localise dans les joints de grains qui constituent des courts-circuits de diffusion et peut potentiellement se piéger au niveau des précipités intergranulaires lorsqu'il y en a. A l'état T7-20, la diffusion est ralentie par la présence de plus nombreux et plus gros précipités intergranulaires : l'hydrogène se piège davantage autour de ces précipités et se trouve en quantité moindre dans les joints de grains | 217 |

Liste des tableaux

Partie I

| | |
|---|----|
| Tableau I- 1 : Spécifications de composition de l'alliage 7046 selon « Aluminium Association » [6] | 10 |
| Tableau I- 2 : Nomenclature des traitements thermomécaniques appliqués sur les alliages d'aluminium | 12 |
| Tableau I- 3 : Potentiels de corrosion mesurés dans une solution NaCl 0,6 M aérée à température ambiante de quelques phases rencontrées dans les alliages d'aluminium [57]. | 28 |
| Tableau I- 4 : Résumé des données d'énergies de piégeage mesurées par TDS sur un alliage d'aluminium haute pureté [109] et un alliage d'aluminium Al-Li-Cu-Zr [105]. | 48 |

Partie II

| | |
|---|----|
| Tableau II- 1 : Paramètres de polissage | 68 |
| Tableau II- 2 : Etapes mises en oeuvre pour l'andisation des échantillons. | 74 |
| Tableau II- 3 : Préparation de surface selon la norme BMW. | 75 |
| Tableau II- 4 : Répartition massique des éléments chimiques dans l'alliage d'aluminium 7046 produit par Constellium Technology Center (C-TEC). Analyses réalisées par microsonde de Castaing. | 83 |
| Tableau II- 5 : Récapitulatif des propriétés mécaniques de l'alliage 7046 aux états T4 et T7-20 mesurées en traction à 10^{-3} s^{-1} . | 94 |

Partie III

| | |
|---|-----|
| Tableau III- 1 : Propriétés mécaniques de l'alliage 7046 en fonction de son état thermomécanique. | 161 |
| Tableau III- 2 : Evolution de la taille des cristallites et des microdéformations mesurées par DRX dans l'alliage 7046-T4 en fonction du taux d'écrouissage appliqué. | 166 |
| Tableau III- 3 : Comparaison des facteurs m_2 et des coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène mesurés pour 2 échantillons différents de 7046-T4 chargés pour la même durée en milieu H_2SO_4 . | 182 |
| Tableau III- 4 : Récapitulatif des profondeurs de pénétration de l'hydrogène mesurées expérimentalement à partir des profils obtenus au SKPFM. | 184 |
| Tableau III- 5 : Récapitulatif des profondeurs de pénétration d'hydrogène après 72 heures de chargement en milieu H_2SO_4 mesurées à partir des profils expérimentaux obtenus au SKPFM sur les différents métallurgiques de l'alliage 7046. | 188 |
| Tableau III- 6 : Récapitulatif des données de profondeur et de coefficients de diffusion apparents calculés pour les différents pourcentages de déformation appliqués. | 210 |

RÉSUMÉ

Dans un contexte normatif toujours plus sévère concernant les rejets automobiles polluants, la substitution des aciers par des alliages d'aluminium dans les structures des véhicules est en plein essor. Ce projet de thèse, qui s'inscrit dans un programme de développement de la société *Constellium*, cible plus précisément les alliages d'aluminium de la série 7xxx (Al-Zn-Mg) qui, malgré leurs propriétés mécaniques élevées, peuvent présenter une sensibilité à la corrosion sous contrainte (CSC) liée au phénomène de fragilisation par l'hydrogène (FPH). La compréhension des mécanismes mis en jeu dans ce type d'endommagement constitue donc une première étape vers une optimisation métallurgique en vue d'une industrialisation future de ces alliages dans le secteur automobile.

La première partie de ces travaux est consacrée à l'étude de l'influence de l'état métallurgique de l'alliage 7046 sur son comportement en CSC et à l'identification des mécanismes de dégradation. Un lien direct a pu être mis en évidence entre l'abatement des propriétés mécaniques et les modes de rupture actifs et la quantité d'hydrogène dans l'alliage. Les deux modes d'endommagement observés, intergranulaire-fragile et transgranulaire-fragile, ont respectivement été attribués à un enrichissement en hydrogène aux joints de grains et au piégeage de l'hydrogène au niveau des précipités intragranulaires. Les interactions entre l'hydrogène et les précipités fins d'une part et les dislocations d'autre part, identifiés comme deux hétérogénéités microstructurales critiques vis-à-vis de la FPH, ont été étudiées à une échelle plus locale dans la seconde partie du travail de thèse. Les essais ont été réalisés sur des échantillons modèles, chargés en hydrogène en milieu H_2SO_4 sous polarisation cathodique et la profondeur de pénétration de l'hydrogène a été évaluée par SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy). L'ensemble des résultats obtenus met en évidence : 1/ un effet « barrière » des précipités fins et des dislocations sur la diffusion de l'hydrogène en relation avec un abatement des propriétés mécaniques moins important, 2/ un transport possible de l'hydrogène par les dislocations et 3/ l'efficacité du SKPFM pour déterminer précisément des coefficients de diffusion apparents de l'hydrogène. Ces résultats ouvrent ainsi de nouvelles pistes vers la compréhension des mécanismes de CSC dans les alliages Al-Zn-Mg.

ABSTRACT

Automotive industry is increasingly affected by standards requiring a major cut of polluting emissions, leading R&D policies to focus on replacing steel by aluminum alloys. This thesis project, initiated by the manufacturer *Constellium*, focuses on 7xxx (Al-Zn-Mg) aluminum alloys known to have high mechanical properties but also to be susceptible to stress corrosion cracking (SCC) partly attributed to hydrogen embrittlement (HE). Understanding the mechanisms involved would be a first step towards a metallurgical optimization and a future industrialization of these alloys.

The first part focuses on the SCC behavior of the 7046 aluminum alloy, related to its microstructure, and the identification of degradation mechanisms involved. A hydrogen amount – loss of mechanical properties relationship was highlighted. The damage observed was explained by the presence of hydrogen in the grain boundaries and by a trapping effect of the intragranular hardening precipitates, limiting the hydrogen diffusion to the grain boundaries. Interactions between hydrogen and hardening precipitates and dislocations, both identified as critical microstructural heterogeneities for HE, are studied at a local scale in a second part. The hydrogen effect was characterized by penetration depth measurements made by SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy) on “model” samples cathodically charged in H_2SO_4 . The whole results finally highlight: 1/ a “shielding” effect of fine precipitates and dislocations on hydrogen diffusivity related to a lower susceptibility to HE, 2/ hydrogen transport by dislocations and 3/ the efficiency of SKPFM to precisely measure effective diffusion coefficients of hydrogen. These results lead to new opportunities to understand SCC mechanisms in Al-Zn-Mg alloys.